

SÉRIE A N° 1665

N° D'ORDRE :

2471

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. KASTLER

Agrégé de l'Université

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FLUORESCENCE VISIBLE DE
LA VAPEUR DE MERCURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *10* Janvier 1936 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON.....
E. BLOCH..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A N° 1605

N° D'ORDRE :

2471

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. KASTLER

Agrégé de l'Université

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FLUORESCENCE VISIBLE DE
LA VAPEUR DE MERCURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Janvier 1936** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... } *Examineurs.*
E. BLOCH..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY.....	† Physique.	Foch.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ. . .	† Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSCQ.....	† Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique.
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Radioactivité.	CROZE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Monsieur Aimé COTTON

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de ma respectueuse gratitude.

A Monsieur PIERRE DAURE

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Hommage de ma reconnaissante amitié.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LA FLUORESCENCE VISIBLE DE LA VAPEUR DE MERCURE

Par A. KASTLER

INTRODUCTION

Préoccupé de trouver des exemples illustrant le bilan de moment cinétique dans les échanges d'énergie entre l'atome et la radiation, je m'aperçus de l'intérêt que présentent à cet égard les phénomènes d'excitation multiple. L'expérimentateur peut alors polariser à son gré chacune des radiations incidentes qui excitent successivement les atomes et observer dans chaque cas l'intensité et la polarisation de la lumière réémise.

Un des cas les mieux caractérisés d'excitation multiple est celui de l'atome de mercure. La fluorescence bleu verdâtre que présente la vapeur de mercure enfermée dans un tube de quartz et éclairée par la lumière totale d'un arc au mercure, est due à une excitation double. Cette fluorescence devient beaucoup plus intense lorsqu'on ajoute à la vapeur de mercure un peu d'azote. Elle a déjà fait, dans ces conditions, l'objet de plusieurs travaux.

L'étude de la fluorescence faible de la vapeur de mercure *pure* et de sa polarisation n'avait par contre, pas encore été approfondie jusqu'ici. Or, c'est précisément elle qui présente un intérêt particulier au point de vue des propriétés directi-

ves de l'atome et du bilan du moment cinétique, les atomes de mercure devant conserver, lorsque la pression de vapeur est faible et que par suite les chocs sont rares, une orientation invariable dans l'espace pendant toute la durée des processus successifs de double excitation et de réémission. Je résolus donc de faire l'étude théorique et expérimentale de la fluorescence visible de la vapeur de mercure *pure* et surtout de sa polarisation, en fonction de l'état de polarisation des raies excitatrices. Cet essai fait l'objet du présent mémoire.

La *première partie* du mémoire résume le calcul théorique des intensités relatives et des taux de polarisation des raies de fluorescence pour diverses conditions d'excitation. J'ai été amené, au cours de ce travail, à refaire également les calculs des taux de polarisation pour la fluorescence avec azote, calculs déjà effectués par d'autres auteurs et j'ai pu rectifier quelques-uns des résultats qu'ils avaient donnés.

La *deuxième partie* contient le compte rendu de mes recherches expérimentales qui ont eu pour but de vérifier les prévisions théoriques les plus intéressantes.

Je suis heureux d'exprimer toute ma gratitude à mon ami Pierre Daure qui m'a accueilli dans son Laboratoire et qui m'a initié à l'étude des phénomènes optiques de luminescence faible. Il m'a aidé toujours de ses précieux conseils et a mis à ma disposition les ressources de son Laboratoire. Il m'est agréable également de présenter mes remerciements respectueux à M. Luc Picart, directeur de l'Observatoire de Floirac, qui a mis à ma disposition des prismes et un microphotomètre visuel.

MM. A. Cotton et E. Bloch ont bien voulu s'intéresser à mon travail et m'ont prodigué leurs encouragements ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon respectueux dévouement.

Les ouvrages généraux suivants permettent de s'orienter sur les questions de fluorescence concernant les vapeurs monoatomiques :

(A) L. BLOCH. Ionisation et résonance des gaz et des vapeurs. *Conférences-Rapports*, Paris, 1925.

(B) P. PRINGSHEIM. Fluoreszenz und Phosphoreszenz, t. VI de la collection « *Struktur der Materie* », 3^e édition, Berlin, 1928.

(C) ALLAN C. G. MITCHELL and MARK W. ZEMANSKY. Resonance Radiation and Excited Atoms. *Cambridge Series of Physical Chemistry*, Cambridge, 1934.

Publications antérieures de l'auteur en rapport avec le sujet :

A. KASTLER, *Journ. de Phys.*, t. 4, 1933, p. 406; *C. R.*, t. 197, 1933, p. 442; *C. R.*, t. 198, 1934, p. 723; *C. R.*, t. 198, 1934, p. 814.

PREMIÈRE PARTIE

LE CALCUL DES TAUX DE POLARISATION DE LA FLUORESCENCE VISIBLE DE LA VAPEUR DE MERCURE

CHAPITRE PREMIER

Données du problème et méthode de calcul.

1^o Mécanisme d'excitation de la fluorescence de la vapeur de mercure. — Ch. Fuchtbauer (1) a montré que la vapeur de mercure enfermée dans un récipient en quartz et fortement éclairée par la lumière totale d'un arc au mercure, émet, en plus de la raie de résonance, mais plus faiblement, presque toutes les autres raies du spectre d'arc du mercure. On observe en particulier, une fluorescence visible de teinte bleu verdâtre, formée des 3 raies 4046, 4358 et 5461 Å.

Le même auteur a montré que cette fluorescence disparaît lorsqu'on interpose entre la source et le tube de fluorescence une lame de verre qui absorbe l'ultra-violet. La présence de la raie ultra-violette 2537 Å dans la lumière excitatrice est indispensable à sa production.

R. W. Wood (2) en sélectionnant les raies incidentes par

(1) CH. FUCHTBAUER, *Phys. Zeitschr.*, **21**, 1920, p. 635.

(2) R. W. WOOD, *Phil. Mag.*, **50**, 1925, p. 774 et **4**, 1927, p. 466.

des filtres appropriés, a analysé le mécanisme de production de ce phénomène. Il a montré que l'absorption successive par un même atome de plusieurs radiations incidentes est nécessaire pour produire l'émission des raies observées. La théorie de l'atome de Bohr explique facilement ces faits : Reportons-nous au diagramme d'énergie des niveaux quantiques de l'atome Hg (fig. 1). Par absorption de $2537 \text{ \AA}$ à partir de l'état fondamental $1S_0$ l'atome atteint d'abord le niveau 2^3P_1 ,

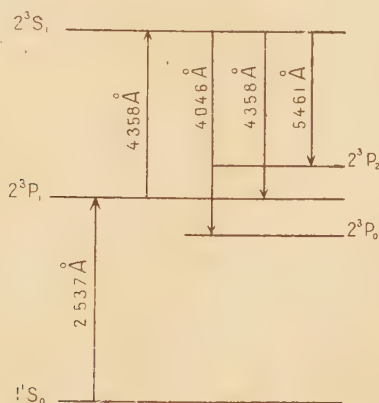


Fig. 1.

d'où il peut retomber au niveau fondamental en réémettant la raie de résonance. Mais il peut, à partir du niveau 2^3P_1 , absorber de nouvelles raies en s'élevant à un niveau d'énergie supérieur. Ainsi, en absorbant $4358 \text{ \AA}$, l'atome est porté au niveau 2^3S_1 , point de départ de l'émission du triplet 4046 , 4358 et $5461 \text{ \AA}$ qui aboutit au niveau triple $2^3P_{0,1,2}$ ⁽¹⁾.

L'atome subit donc une *excitation multiple* : il gravit les

(¹) Dans la nomenclature moderne ces dénominations ont été légèrement modifiées : $1S_0 = 6^1S_0$, $2^3P_{0,1,2} = 6^3P_{0,1,2}$; $2^3S_1 = 7^3S_1$. Nous conserverons cependant, pour raison de simplicité, l'ancienne nomenclature.

échelons successifs du diagramme d'énergie (Stufenweise Anregung, stepwise excitation).

Avant d'émettre l'atome peut ainsi absorber deux, trois raies incidentes ou même davantage. Mais la probabilité d'excitation d'ordre croissant devient de plus en plus faible, et l'intensité des raies de fluorescence correspondantes va vite en diminuant. Ainsi la raie de résonance est réémise fortement. L'émission du triplet visible 4 046, 4 358 et 5 461 Å est bien plus faible, mais la fluorescence qu'elle occasionne peut encore être décelée par un œil habitué à l'obscurité. R. W. Wood a montré que cette fluorescence devient beau-

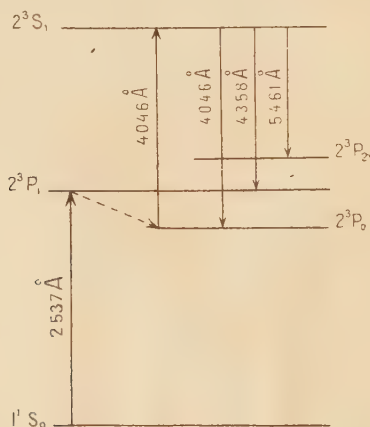


Fig. 2.

coup plus intense si l'on ajoute à la vapeur de mercure un peu d'azote sous une pression de 1 à 3 mm. de mercure. La vapeur absorbe alors très fortement la raie 4 046 Å et les autres raies provenant du niveau inférieur 2^3P_0 . Ces faits s'expliquent en admettant que les chocs des molécules d'azote font passer les atomes de mercure du premier état excité 2^3P_1 à l'état 2^3P_0 situé un peu au-dessous. L'état 2^3P_0 est un état métastable de grande durée de vie, de sorte que

les atomes peuvent s'y accumuler en grand nombre, ce qui explique l'accroissement d'intensité (fig. 2).

Il importe donc de distinguer nettement la fluorescence de la vapeur de mercure en l'absence et en présence d'azote. L'ordre d'intensité du phénomène, le mécanisme d'excitation et par suite les états de polarisation des raies émises, sont tout à fait différents dans les deux cas.

La polarisation des raies de fluorescence en présence d'azote a été étudiée expérimentalement par W. Hanle et E. F. Richter ⁽¹⁾. Dans sa thèse E. F. Richter ⁽²⁾ a étendu cet examen aux raies ultra-violettes 2967, 3131 et 3663 Å ($2^3D_1 \rightarrow 2^3P_{0,1,2}$) et a fait des mesures de degrés de polarisation, mesures qui ont été récemment reprises et précisées par A. C. G. Mitchell et E. J. Murphy ⁽³⁾.

Le calcul théorique des états de polarisation en présence d'azote, compte tenu de la structure hyperfine et des isotopes impairs, a été fait par V. v. Keussler et A. C. G. Mitchell ⁽⁴⁾. Ce calcul est simplifié par le fait que les molécules d'azote en heurtant les atomes de mercure 2^3P_1 , et en les faisant passer à l'état 2^3P_0 , les réorientent au hasard. Au point de vue du calcul des polarisations l'état 2^3P_0 peut donc être considéré comme état initial, et le problème théorique d'excitation multiple en présence d'azote, est ramené à celui d'une excitation simple du niveau isotrope 2^3P_0 par la radiation 4046 Å.

La polarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure pure n'avait pas encore été étudiée jusqu'à présent. En l'absence d'azote le calcul des taux de polarisation est plus com-

⁽¹⁾ W. HANLE u. E. F. RICHTER, *Zeitschr. f. Phys.*, **54**, 1929 p. 811.

⁽²⁾ E. F. RICHTER, *Ann. der Physik*, **7**, 1930, p. 293.

⁽³⁾ A. C. G. MITCHELL and E. J. MURPHY, *Phys. Rev.*, **46**, 1934, p. 53.

⁽⁴⁾ V. v. KEUSSLER, *Zeitschr. f. Phys.*, **73**, 1932, p. 649 ; A. C. G. MITCHELL, *Phys. Rev.*, **40**, 1932, p. 964 et **43**, 1933, p. 887.

pliqué car ce taux dépend alors des deux étapes d'excitation (2 537 et 4 538 Å). L'étude expérimentale est également plus délicate, parce que la fluorescence est beaucoup moins intense. Ce cas présente en revanche un intérêt nouveau, parce qu'il correspond à une véritable excitation multiple, ou les deux étapes d'excitation ne sont pas indépendantes. Les deux faisceaux excitateurs 2 537 et 4 538 Å peuvent être polarisés chacun au gré de l'expérimentateur qui peut ainsi réaliser plusieurs combinaisons intéressantes.

Avant d'aborder l'étude théorique de ce cas, j'ai révisé les calculs de polarisation pour le cas en présence d'azote. J'ai pu vérifier et rectifier ainsi les valeurs données par les autres auteurs. En confrontant les résultats pour les deux cas, je mettrai en relief les différences essentielles.

2^o **Définitions.** — Soit $oxyz$ un trièdre trirectangle. La lumière incidente se propage suivant ox , et l'observation de la fluorescence a lieu suivant oy , à angle droit de la lumière incidente (fig. 3).

Plaçons sur oy entre la vapeur fluorescente et l'observateur un biréfringent séparant l'intensité I_z des composantes verticales de l'intensité I_x des composantes horizontales de la lumière de fluorescence.

On appelle *facteur de dépolarisation* le quotient :

$$\rho = \frac{I_x}{I_z}$$

et *degré de polarisation* l'expression :

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}.$$

Lorsque $I_z > I_x$, la polarisation est dite *positive* ($P > 0$), elle est complète si $I_x = 0$. Alors $P = +1$ et $\rho = 0$. Lorsque $I_z < I_x$, la polarisation est dite *négative* ($P < 0$).

Quand la vapeur est soumise à un champ extérieur H , magnétique par exemple, nous avons à envisager également

les intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ des vibrations parallèles et perpendiculaires au champ et rayonnées dans une direction normale au champ. Mais pour éviter toute confusion, nous définirons toujours, dans ce qui suit, les grandeurs ρ et P par rapport à l'axe oz , fixe dans l'espace, et non par rapport au champ dont la direction pourra changer.

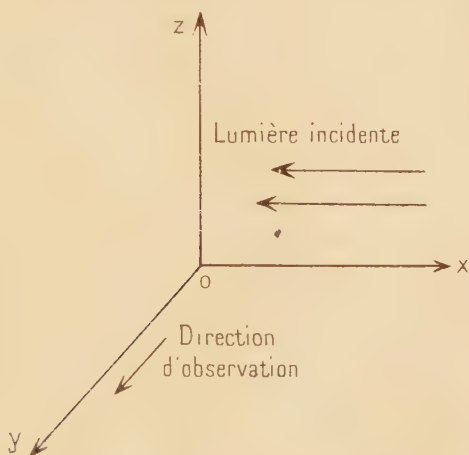


Figure 3.

3° Principe du calcul des taux de polarisation. — L'exemple typique dont l'étude a permis d'édifier la théorie générale de la polarisation est celui de la raie de résonance du mercure.

Dans un mémoire devenu classique R. W. Wood et A. Ellett⁽¹⁾, ont montré que la lumière de résonance du mercure de longueur d'onde $2537 \text{ \AA}$ était fortement polarisée, même en l'absence de tout champ extérieur. La présence d'un champ magnétique, même très faible comme le champ terrestre, peut modifier complètement cet état de polarisation, et les auteurs ont étudié les différents cas obtenus en sou-

(¹). R. W. WOOD et A. ELLETT, *Phys. Rev.*, **24**, 1924, p. 243.

mettant la vapeur à des champs d'orientation variable. L'interprétation de cette polarisation du point de vue de la théorie élémentaire des quanta a été donnée d'abord qualitativement par W. Hanle⁽¹⁾, puis quantitativement et presque simultanément par plusieurs autres auteurs⁽²⁾. Elle revient à rattacher le phénomène à l'effet Zeeman et à la quantification spatiale des atomes.

Dans un champ magnétique H le vecteur électrique E de la lumière incidente peut se décomposer en 3 composantes : une composante rectiligne suivant le champ H et deux composantes circulaires inverses perpendiculaires à H . L'absorption de la première composante correspond aux transitions Zeeman π , l'absorption des deux autres aux transitions Zeeman σ de la raie spectrale. L'absorption sélective des composantes Zeeman crée en général une population inégale des états magnétiques m du niveau supérieur. Ces états constituent les points de départ des composantes Zeeman de la lumière réémise, composantes qui ont alors également des intensités inégales, ce qui se manifeste dans la polarisation de la lumière réémise. Le taux de polarisation de cette lumière peut donc se calculer lorsqu'on connaît la structure magnétique des raies spectrales intéressées. Pour la raie de résonance du mercure on avait prévu ainsi tout d'abord une polarisation complète (fig. 4).

Lorsque la lumière incidente est polarisée rectilignement avec son vecteur E parallèle à oz et que le champ magnétique H est dirigé également suivant oz , seules les composantes Zeeman π sont absorbées. Nous désignerons ce cas par *excitation* π .

Lorsque la lumière incidente est naturelle (ou rectiligne) et que le champ H est parallèle au faisceau incident (ox), seules les composantes σ sont absorbées. Nous désignerons ce cas par *excitation* σ .

(1) W. HANLE, *Naturwissenschaft*, **11**, 1923, 690.

(2) V. par ex. l'ouvrage de Pringsheim, p. 90 (*loc cit.*, p. 3).

Lorsque la lumière incidente sera circulaire et que $H_{||} \propto x$ il y aura absorption sélective des composantes Zeeman circulaires σ^+ (droites) ou σ^- (gauches). La lumière émise *parallèlement au champ* sera dans ce cas plus ou moins polarisée circulairement : Expériences de W. Hanle sur la raie de résonance de Hg ⁽¹⁾.

La théorie doit également rendre compte de l'existence d'une polarisation de la lumière de fluorescence *en l'absence de champ extérieur*.

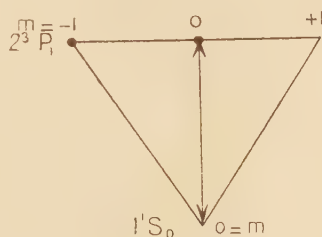


Fig. 4. — Schéma Zeeman de la raie 2537 Å.

Les sous-niveaux magnétiques m de chaque niveau atomique sont représentés sur ce genre de schéma par des points équidistants sur une horizontale. Les lignes verticales ou obliques qui relient les points m des deux niveaux atomiques correspondent aux composantes Zeeman ; composantes π pour les lignes verticales, composantes σ pour les lignes obliques.

C'est W. Heisenberg ⁽²⁾ qui a montré que cette polarisation observée *en l'absence de champ extérieur* peut s'expliquer grâce au principe de correspondance. Tout se passe alors comme si les atomes absorbants étaient quantifiés dans l'espace suivant une direction qui est un axe de symétrie de la vibration incidente. Cette direction de quantification *fictive* se confond avec le vecteur électrique E , lorsque la

⁽¹⁾ W. HANLE, *Zeitschr. f. Phys.*, **30**, 1924, p. 93 ; *Ergebnisse der exakten Naturwiss.*, **4**, 1925, p. 214.

⁽²⁾ W. HEISENBERG, *Zeitschr. f. Phys.*, **31**, 1926, p. 617.

vibration incidente est rectiligne (excitation π) ; elle est perpendiculaire au plan de vibration lorsque la vibration incidente est circulaire ou naturelle (excitation σ).

Il existe cependant des cas où l'ancienne théorie quantique élémentaire, même complétée par le postulat de Heisenberg, est insuffisante pour interpréter le phénomène observé. Ce sont les cas où la vapeur d'un corps est soumise à un champ magnétique très faible. Un de ces cas, particulièrement intéressant, se présente lorsque le vecteur lumineux incident est dirigé suivant oz et où un champ magnétique H , dirigé suivant l'observateur oy , croît progressivement à partir de zéro. On constate alors en fonction de H une *rotation du plan de polarisation* et une *dépolarisation croissante* de la lumière réémise (passage progressif du cas d'excitation π au cas σ).

Pour expliquer ce phénomène, Eldridge ⁽¹⁾, s'était placé à un point de vue classique et avait admis l'entraînement du vibreur atomique par la rotation de Larmor. Il avait obtenu ainsi la formule suivante :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + (20\tau)^2},$$

où P_0 désigne la polarisation dans un champ nul, et P sa valeur dans le champ. Cette formule exprime la dépolarisation en fonction de la vitesse angulaire ω de la rotation de Larmor créée par le champ et de la durée de vie moyenne τ du vibreur amorti. Mais la théorie d'Eldridge n'était pas satisfaisante parce qu'elle négligeait la réalité quantique. Depuis l'avènement de la nouvelle mécanique quantique V. Weisskopf et G. Breit ⁽²⁾ ont pu élaborer une théorie rigoureuse et cohérente des phénomènes de fluorescence. Ils ont retrouvé le postulat de Heisenberg qui a été fondé sur des

⁽¹⁾ ELDRIDGE, *Phys. Rev.*, **24**, 1924, p. 234.

⁽²⁾ V. WEISSKOPF, *Ann. der Physik.*, **9**, 1931, p. 23, ; G. BREIT, *Rev. Modern Phys.*, **5**, 1933, p. 91. V. aussi P. SOLEILLET, *Ann. de Physique*, **12**, 1929, p. 23, et *C. R.*, **201**, 1935, p. 945.

bases solides, et ils ont pu traiter par la même théorie générale le cas des champs magnétiques faibles. Dans ce cas les composantes Zeeman d'une raie, incomplètement séparées par le champ, peuvent interférer et il en résulte une dépolarisation et une rotation du plan de polarisation qui peuvent se calculer en fonction du déphasage des composantes produit par le champ. La validité de la formule d'Eldridge s'est trouvée confirmée, la durée de vie τ ayant maintenant la signification de durée moyenne de l'état quantique excité.

V. v. Keussler ⁽¹⁾ et A. C. G. Mitchell et E. J. Murphy ⁽²⁾ ont pu déduire ainsi de l'étude expérimentale des dépolarisations les durées de vie des états excités 2^3P_1 ($\tau = 1,1 \cdot 10^{-7}$ sec.) et 2^3S_1 ($\tau = 0,8 \cdot 10^{-8}$ sec.) de l'atome de mercure.

Les mesures très précises de polarisation de la raie de résonance du mercure, faites par V. v. Keussler ont montré l'existence d'un déficit de polarisation. On a reconnu que ce fait est dû à la « structure hyperfine » de la raie qui complique sa structure magnétique.

L'analyse de la structure hyperfine des raies du mercure faite par H. Schüller et ses collaborateurs ⁽³⁾ a permis d'entreprendre le calcul rigoureux complet des taux de polarisation de la raie de résonance et des raies de fluorescence ⁽⁴⁾ de l'atome de mercure.

4° Structure hyperfine et magnétique des raies du mercure.

— Nous venons de voir que le calcul de l'intensité et des taux de polarisation de la fluorescence nécessite à la fois la

⁽¹⁾ V. v. KEUSSLER, *Ann. der Physik.*, **82**, 1927, p. 793.

⁽²⁾ A. C. G. MITCHELL et E. J. MURPHY, *Phys. Rev.*, **46**, 1934, p. 53.

⁽³⁾ H. SCHÜLER et J. E. KEYSTON, *Zeitschr. f. Phys.*, **72**, 1931, p. 423; H. SCHÜLER et E. G. JONES, *Zeitschr. f. Phys.*, **74**, 1932, p. 631.

⁽⁴⁾ V. v. KEUSSLER, *Zeitschr. f. Phys.*, **73**, 1932, p. 649; A. C. G. MITCHELL, *Phys. Rev.*, **40**, 1932, p. 964 et **43**, 1933, p. 887.

connaissance de la structure hyperfine et magnétique des raies intéressées et celle des niveaux magnétiques auxquels elles se rattachent. Avant de développer ce calcul, il est donc nécessaire de rappeler l'essentiel de cette structure.

La structure hyperfine est due à l'existence d'un moment cinétique ou « spin » du noyau atomique qui est caractérisé par un nouveau nombre quantique i qui exprime le moment cinétique du noyau en unités $\frac{h}{2\pi}$ ⁽¹⁾. Le vecteur $\vec{i}$ se compose avec les vecteurs de la couche électronique qui sont représentés par leur résultante $\vec{j}$ (quantum interne) pour former une résultante générale $\vec{f}$ qui peut prendre diverses valeurs quantifiées ; si $j > i$, f prend $2i + 1$ valeurs comprises entre $j - i$ et $j + i$. Si $j < i$, f prend $2j + 1$ valeurs comprises entre $i - j$ et $i + j$. Cette complexité est encore accrue par l'existence de plusieurs isotopes du mercure qui diffèrent par la structure nucléaire. Ces isotopes se divisent en 3 groupes ⁽²⁾ :

1° Les isotopes pairs (204, 202, 200, 198, 196) qui possèdent tous un moment nucléaire nul $i = 0$ et dont nous désignerons l'ensemble par la lettre X. Ils forment 69,88 o/o du mélange total.

2° L'isotope 199 qui forme 16,45 o/o du mélange et qui possède le moment nucléaire $i = \frac{1}{2}$.

3° L'isotope 201 formant 13,67 o/o, de moment nucléaire $i = \frac{3}{2}$.

Chaque niveau j d'un isotope donné se subdivise alors en plusieurs « états hyperfins » f entre lesquels il y a de légères différences énergétiques. Les transitions entre les divers

(1) W. PAULI, *Naturwissensch.*, **12**, 1924, p. 741 ; BACK u. GOUDSMITH, *Zeitschr. f. Phys.*, **43**, 1927, p. 321 et **47**, 1928, p. 174.

(2) Voir SCHULER et KEYSTON, *Zeitschr. f. Phys.*, **72**, 1931, p. 423.

états f de 2 niveaux j forment les diverses composantes hyperfines d'une raie. L'écart entre ces composantes est de l'ordre de 10^{-1} cm^{-1} dans l'échelle des nombres d'onde. Il est donc supérieur à l'effet Doppler et ces composantes sont séparées les unes des autres dans une source lumineuse à basse pression comme un tube de décharge (*narrow line source*). Dans une source lumineuse à haute pression (arc à mercure usuel) l'effet d'élargissement de la pression estompe la structure hyperfine et l'on obtient alors une raie large dans laquelle la répartition d'intensité est à peu près uniforme (*broad line source*). Dans les calculs qui suivront nous supposerons toujours que la source excitatrice possède les caractères de *broad line*.

Le nombre f remplace l'ancien nombre j dans la détermination de la structure Zeeman des raies spectrales. Chaque état hyperfin f se subdivise en $2f + 1$ états magnétiques m allant de $-f$ à $+f$ ⁽¹⁾.

Les raies qui nous intéressent sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 2\,537\,\text{\AA} & (1^1\text{S}_0 - 2^3\text{P}_1), \\ 4\,046\,\text{\AA} & (2^3\text{P}_0 - 2^3\text{S}_1), \\ 4\,358\,\text{\AA} & (2^3\text{P}_1 - 2^3\text{S}_1), \\ 5\,461\,\text{\AA} & (2^3\text{P}_2 - 2^3\text{S}_1). \end{aligned}$$

Les raies $2\,537$ et $4\,046\,\text{\AA}$ ont des structures de même type ($j = 0 \rightarrow j' = 1$), les raies $4\,358\,\text{\AA}$ ($j = 1 \rightarrow j' = 1$) et $5\,461\,\text{\AA}$ ($j = 2 \rightarrow j' = 1$) étant de types différents.

Le tableau et le schéma ci-après donnent la structure hyperfine des niveaux atomiques et des raies spectrales :

⁽¹⁾ Rappelons que le nombre j est l'indice inscrit en bas à droite du symbole du terme spectral. Nous conviendrons que les notations j, f, m , correspondent au niveau inférieur, les symboles j', f', m' , au niveau supérieur d'une raie.

a) *Tableau des états hyperfins des termes spectraux.*

Terme	j	Isotope	i	f		
1^1S_0 ou 2^3P_0 .	0	X	0	0		
		199	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		
		201	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		
2^3P_1 ou 2^3S_1 .	1	X	0	1		
		199	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		
		201	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$
2^3P_2 . . .	2	X	0	2		
		199	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	
		201	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$

b) *Schéma des composantes hyperfines $f \rightarrow f'$ (p. 17).*

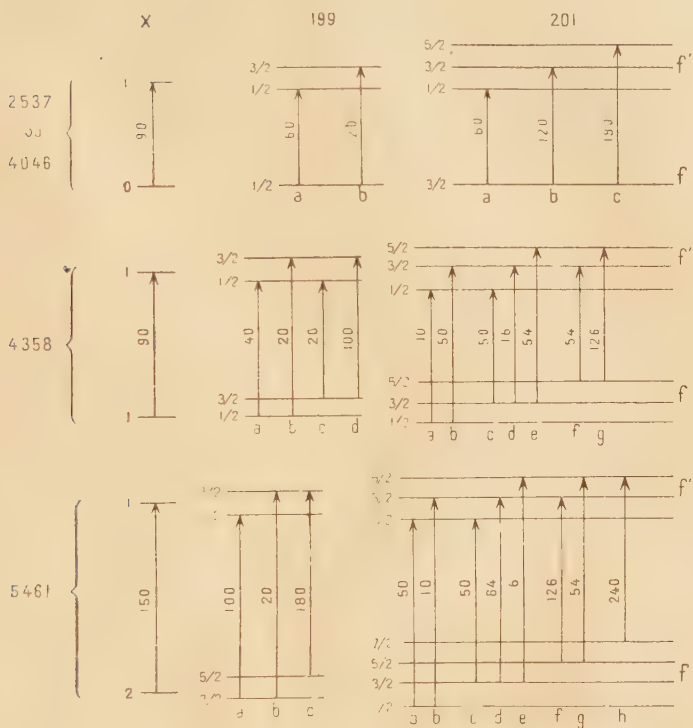
Les lettres $a, b, c, \dots$, etc., inscrites au-dessous des transitions sont des numéros d'ordre. Les nombres F inscrits à côté des transitions représentent (à un facteur arbitraire près pour chaque raie) les intensités relatives F des composantes hyperfines. Ces nombres F ont été calculés à l'aide des formules données par E. L. Hill ⁽¹⁾.

Ils obéissent aux règles de somme suivantes citées par cet auteur :

La somme des nombres F provenant d'un même niveau hyperfin inférieur f est proportionnelle à $2f + 1$.

La somme des nombres F aboutissant à un même niveau hyperfin supérieur f' est proportionnelle à $2f' + 1$.

⁽¹⁾ E. L. HILL, *Proc. of the Nat. Acad. of Sciences, U. S. A.*, 15, 1929, p. 779.



c) Structure magnétique $m \rightarrow m'$ des transitions hyperfines.

Pour chacune de ces transitions hyperfines il faut établir le schéma des composantes Zeeman $m \rightarrow m'$. Pour ne pas encombrer ce mémoire, je me borne à reproduire les schémas magnétiques des isotopes pairs X ($f = j$), (p. 18).

Toute transition verticale $\Delta m = 0$ correspond à une composante π vibrant parallèlement au champ H.

Toute transition oblique $\Delta m = \pm 1$ correspond à une composante circulaire σ vibrant perpendiculairement au champ.

Si $m' - m = +1$, le nombre m augmente d'une unité dans l'absorption, il diminue d'une unité dans l'émission. Nous conviendrons que la composante Zeeman correspondante est polarisée circulairement à droite (σ^+).

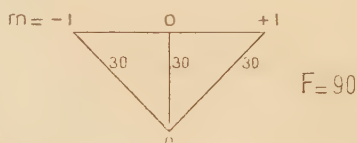


Fig. 5 a. — Raie 2 537 ou 4 046 Å ($j = 0 \rightarrow j' = 1$).

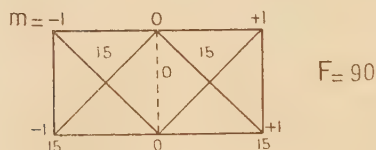


Fig. 5 b. — Raie 4 358 Å ($j = 1 \rightarrow j' = 1$).

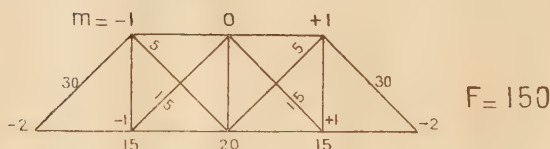


Fig. 5 c. — Raie 5 461 Å ($j = 2 \rightarrow j' = 1$).

Fig. 5. — Structure magnétique $m \rightarrow m'$ des raies du mercure.
Isotopes pairs X.

Si $m' - m = -1$, l'atome échange avec le milieu, dans l'absorption ou l'émission, une composante circulaire gauche (σ^-).

Les nombres A inscrits à côté des transitions Zeeman représentent leurs probabilités de passage à un facteur arbitraire

près, pour chaque raie. Leur somme pour chaque schéma doit être égale à F :

$$\Sigma A = F.$$

Leurs valeurs relatives sont conformes aux formules de Hœnl et de Kronig ⁽¹⁾. Ils obéissent aux règles suivantes :

1^o Règle de symétrie :

$$A_m^{m'} = A_{-m}^{-m'}.$$

2^o Règle de polarisation (polarisation totale nulle) :

$$\Sigma A^{\pi} = \Sigma A^{\sigma+} = \Sigma A^{\sigma-} = \frac{F}{3}.$$

3^o Règle de somme de Burger et Dorgelo :

La somme :

$$s = A^{\pi} + A^{\sigma+} + A^{\sigma-},$$

des trois probabilités provenant d'un même sous-niveau inférieur m est toujours la même pour tous les sous-niveaux m d'une composante hyperfine donnée.

4^o Si l'on forme la somme générale :

$$S = \Sigma s = \Sigma A^{\pi} + \Sigma A^{\sigma+} + \Sigma A^{\sigma-}$$

étendue aux différentes composantes hyperfines provenant d'un même état inférieur f , et comprenant toutes les transitions venant d'un sous-niveau m donné, on obtient un nombre qui est indépendant du niveau m envisagé, indépendant de l'état hyperfin f auquel il appartient et *indépendant aussi de l'isotope envisagé*.

Mêmes règles d'invariance pour les sommes :

$$s' = A'^{\pi} + A'^{\sigma+} + A'^{\sigma-} \text{ et } S' = \Sigma s'$$

des transitions aboutissant au même sous-niveau m' supérieur d'un état f' donné.

(1) Voir par exemple : DE KRONIG, *Band Spectra and Molecular Structure*, p. 100 ou RUARK and UREY, *Atoms, Molecules, Quanta*, p. 708.

Tous les sous-niveaux magnétiques d'un même niveau possèdent donc le même « poids ».

Ces règles permettent de contrôler l'exactitude des nombres A calculés à l'aide des formules de Hill et de celles de Hœnl et de Kronig.

5° Entre les niveaux supérieur et inférieur d'une raie on vérifie la relation :

$$(2j + 1)S = (2j' + 1)S'.$$

Nous verrons plus loin la signification physique qu'on peut donner à cette grandeur.

5° Relations entre les probabilités de passage et les intensités des raies spectrales. — Avant de pouvoir aborder le calcul quantitatif des intensités et taux de polarisation des raies de fluorescence, il est nécessaire de rappeler la définition de l'intensité d'une raie spectrale.

Dans l'émission, l'intensité d'une transition $m' \rightarrow m$ est proportionnelle au produit de la probabilité de passage $A_m^{m'}$ et du nombre d'atomes $N_{m'}$ se trouvant à l'état supérieur m' .

$$I_{m' \rightarrow m} = N_{m'} \cdot A_m^{m'}.$$

Le nombre d'atome $N_{m'}$ s'appelle la « population » de l'état m' .

Dans l'absorption, l'intensité de la transition inverse $m \rightarrow m'$ est donnée par un produit de trois facteurs :

$$I_{m \rightarrow m'} = N_m \cdot \int \nu \cdot B_m^{m'}.$$

N_m est la population du niveau inférieur, $B_m^{m'}$ la probabilité de passage pour l'absorption.

Entre A et B on a la relation connue ⁽¹⁾ :

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}.$$

⁽¹⁾ Ces considérations bien connues, développées par Einstein, se trouvent résumées par exemple dans le livre de M. E. Bloch, la théorie des quanta ancienne et nouvelle, pp. 16-19.

f_ν est la densité spectrale d'énergie de fréquence ν de la radiation incidente absorbée. Lorsque la radiation incidente possède le caractère de « broad line » f_ν peut être considéré comme constant dans le domaine spectral auquel appartiennent toutes les transitions hyperfines d'une même raie.

Comme nous nous limiterons à ce cas et que nous ne ferons que des comparaisons d'intensité sur une même raie (photométrie monochrome), nous pouvons choisir les unités de façon que $\frac{B \cdot f_\nu}{A} = 1$ ce qui nous permet d'écrire :

$$I_{m \rightarrow m'} = N_m \cdot A_{m'}^m.$$

L'absorption de lumière d'intensité I fait passer du niveau inférieur au niveau supérieur dans l'unité de temps un nombre d'atomes :

$$N_{m'} = k \cdot I_{m \rightarrow m'} = k \cdot N_m \cdot A_{m'}^m.$$

La répartition des atomes excités dans les sous-niveaux m' du niveau supérieur peut donc se calculer par cette formule, dans laquelle nous poserons encore $k = 1$ pour simplifier. Pour pouvoir calculer les intensités des transitions spectrales et la population du niveau final, il faut donc connaître la population du niveau initial, c'est-à-dire la distribution des atomes entre les divers états hyperfins et les divers sous-niveaux magnétiques de ce niveau.

A l'état d'équilibre statistique cette distribution obéit à la règle suivante : *les divers sous-niveaux magnétiques d'un même isotope ont tous la même population* ⁽¹⁾.

Le nombre d'atomes N_i d'un isotope donné i se distribue donc *uniformément* entre les différents états m quel que soit l'état hyperfin f auquel ils appartiennent. Dans la suite

(1) Voir l'ouvrage de Mitchell et Zemansky, p. 287 (*loc. cit.*, p. 3).

nous appellerons *isotrope* une telle répartition, en attachant à ce mot une signification plus générale que d'habitude. La répartition isotrope comprend donc :

1° La répartition des atomes entre les divers états hyperfins exigée par la règle précédente.

2° A l'intérieur d'un état hyperfin la répartition uniforme des atomes entre les divers états magnétiques m . Comme le nombre m correspond à la quantification spatiale, cela signifie que les atomes d'un état hyperfin sont orientés au hasard dans l'espace. Nous retrouvons là la signification ordinaire du mot « isotrope ».

Pour calculer le nombre N_m il suffit donc de dénombrer le nombre d'états m d'un niveau j pour chaque isotope i :

Chaque état hyperfin f se compose de $(2f + 1)$ états m , le nombre total d'états m d'un niveau (j, i) est donc :

$$n = \sum_f (2f + 1) = (2i + 1)(2j + 1).$$

D'où :

$$N_m = \frac{N_i}{(2j + 1)(2i + 1)}.$$

Pour un terme spectral j donné, ce nombre est donc toujours proportionnel à $\frac{N_i}{2i + 1}$.

On passe donc des probabilités de passage A aux intensités relatives des transitions spectrales, en multipliant les nombres A par le facteur :

$$\frac{1}{2i + 1} \cdot N_i$$

Nous conviendrons que dans la suite N_i désignera la *proportion* de l'isotope dans le mélange total, c'est-à-dire que nous aurons :

$$\sum N_i = 1.$$

Tableau des valeurs de N_i et $\frac{1}{2i+1}$
pour les isotopes du mercure.

Isotope	X	199	201
$\frac{1}{2i+1}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
N_i	0,6988	0,1645	0,1367 ⁽¹⁾

L'état d'équilibre statistique se trouve réalisé sous l'influence des chocs. La répartition des atomes au niveau normal (niveau énergétique le plus bas) est donc toujours *isotrope*. Cet état est le plus souvent l'état initial de l'absorption.

Le niveau initial d'une émission est isotrope lorsque la cause d'excitation est isotrope (excitation thermique ou décharge électrique ordinaire). La lumière émise est alors dépolarisée.

Calculons, dans ces conditions, l'intensité totale de la raie dont nous aurons besoin dans la suite.

Chaque état m' fournit la somme de probabilités S' :

Le nombre d'état m' de chaque isotope étant

$$n = (2j' + 1)(2i + 1)$$

l'intensité fournie par les N_i atomes de chaque isotope sera :

$$S_i = \frac{N_i}{2i+1} \cdot (2j' + 1)(2i + 1). S' = N_i \cdot (2j' + 1). S'.$$

Or, la règle de somme n° 4 indiquée p. 19 postule l'invariance de S' . Cette règle est donc équivalente à la proposition suivante qui possède une signification physique concrète :

A même nombre d'atomes N_i chaque isotope rayonne la même intensité lumineuse, dans des conditions d'excitation isotropes.

(¹) Se rapporter à la page 14.

L'intensité totale de la raie spectrale est alors :

$$\mathfrak{J} = (2j' + 1)S' \cdot \sum N_i = (2j' + 1)S' = (2j + 1)S.$$

L'expression $(2j + 1)S$ est en effet la même pour les niveaux supérieur et inférieur d'une même raie comme nous l'avions déjà constaté p. 20, règle 5, et l'on peut la prendre comme mesure de l'intensité totale de la raie.

Ceci nous permet de *normaliser* les probabilités du passage indiquées plus haut. Celles-ci n'étaient en effet déterminées qu'à un facteur arbitraire près qui avait été choisi de façon à éviter dans les calculs des nombres fractionnaires trop compliqués. Nous pouvons maintenant déterminer ce facteur de manière à établir une relation univoque entre les grandeurs A et l'intensité totale $\mathfrak{J}$ de la raie.

Pour ceci nous normaliserons par exemple les probabilités de passage en les divisant par $\mathfrak{J}$, ce qui revient à poser l'intensité totale d'une raie égale à l'unité.

Une telle méthode de normalisation ne convient évidemment que pour les comparaisons d'intensité à l'intérieur d'une raie donnée.

Les nombres $\mathfrak{J}$ sont les suivants :

Raie	2 537 $\text{\AA}$	4 046 $\text{\AA}$	4 358 $\text{\AA}$	5 461 $\text{\AA}$
$\frac{I}{\mathfrak{J}}$	$\frac{90}{90}$	$\frac{90}{90}$	$\frac{90}{90}$	$\frac{150}{150}$

Nous verrons dans les calculs de fluorescence l'intérêt d'une autre normalisation qui se rattache à celle-ci.

6° Le calcul des intensités et taux de polarisation dans la fluorescence. — Dans tous les calculs nous admettrons que les raies excitatrices ont, dans le domaine d'absorption des diverses composantes hyperfines une densité spectrale uniforme ($j_\nu = \text{const.}$) et que l'absorption est faible. L'excitation possède alors les caractères de « broad line excitation ». C'est dans ces conditions que le calcul est le plus simple. Chaque isotope intervient dans l'absorption par un facteur

proportionnel à N_i . Cette hypothèse ne constitue qu'une première approximation. En fait, la distribution spectrale des raies excitatrices peut être différente. Elle peut se rapprocher des caractères de « narrow line », lorsque la source excitatrice fonctionne à basse pression. Dans ces conditions les composantes hyperfines des raies excitatrices ont des intensités proportionnelles au pourcentage d'isotopes correspondants. Chaque isotope devrait alors intervenir dans les calculs d'absorption par le facteur N_i^2 ou N_j^2 suivant qu'une seule raie excitatrice présente le caractère de « narrow line » ou que celui-ci soit commun aux 2 raies excitatrices dans l'excitation double. Les conditions de « narrow line » conduiraient à des taux de polarisation plus élevés. Enfin, si l'absorption est forte et si l'endroit d'observation se trouve éloigné de la fenêtre d'entrée, l'absorption inégale des diverses composantes hyperfines par les divers isotopes qui n'ont pas la même concentration produit dans le faisceau incident une inversion des rapports d'intensité des composantes hyperfines et il en résulte alors des taux de polarisation plus bas. Nous verrons dans la partie expérimentale que ces taux baissent effectivement le long du faisceau fluorescent.

Dans un travail récent sur la structure hyperfine des raies de fluorescence du mercure E. E. Boggs et H. W. Webb ⁽¹⁾ ont étudié un cas où chaque isotope intervient par le facteur N_i^2 .

Voici maintenant quelle est la méthode de calcul utilisée pour obtenir les taux de polarisation des raies de fluorescence.

Limitons-nous d'abord au cas d'une excitation simple. La fluorescence étant due alors à l'absorption d'une seule raie spectrale suivie de l'émission de la même ou d'une autre raie,

(1) E. E. BOGGS et H. W. WEBB, *Phys. Rev.*, **48**, 1935, p. 226.

il convient d'associer les schémas Zeeman de la raie excitatrice et de la raie émise ayant en commun leur niveau supérieur. Nous affecterons de l'indice 1 les symboles relatifs au schéma d'absorption et de l'indice 2 les symboles relatifs au schéma d'émission. Pour faciliter la représentation graphique et éviter l'empiétement des deux schémas, le schéma 1 sera tourné autour du niveau supérieur comme charnière (cette opération inverse le sens de la pente des transitions circulaires σ).

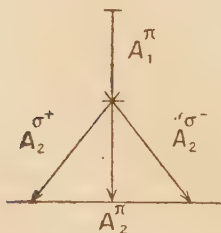


Fig. 6.

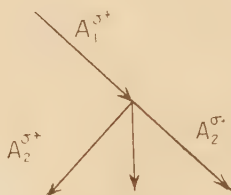


Fig. 7.

Il faudra construire autant d'associations de schémas qu'il y a de combinaisons possibles entre les transitions hyperfines F_1 et F_2 des deux raies. Le genre d'excitation (π ou σ) étant connu, le premier schéma fournira les « populations » du niveau supérieur et le produit de ces populations et des probabilités de passage du deuxième schéma donnera l'intensité des transitions émises. Il faudra faire la somme des transitions de même espèce pour obtenir les grandeurs $I_{||}$ et $I_{\perp}$.

Nous aurons ainsi les expressions suivantes, en posant pour abrégé $A^\sigma = A^{\sigma+} + A^{\sigma-}$, et en désignant par $I_{||}$ et $I_{\perp}$ les intensités émises des vibrations parallèles et perpendiculaires au champ :

a) *Excitation* π :

$$I = \sum A_1^\pi \cdot A_2^\pi \quad \text{fig. 6.}$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} \sum A_1^\pi \cdot A_2^\sigma.$$

b) *Excitation* σ . — Dans l'observation à angle droit du faisceau incident, le résultat sera le même, que l'excitation ait lieu par vibration naturelle ou par vibration circulaire. Ceci résulte immédiatement de la règle de symétrie. Nous n'explicitons donc les calculs que pour l'excitation par vibration circulaire droite :

$$I' = \sum A_1^{\sigma+} \cdot A_2^{\pi-} = \frac{1}{2} \sum A_1^{\sigma} A_2^{\pi}, \quad \text{fig. 7.}$$

$$I' = \frac{1}{2} \sum A_1^{\sigma+} \cdot A_2^{\sigma-} = \frac{1}{4} \sum A_1^{\sigma} A_2^{\sigma}.$$

Relations entre ces diverses grandeurs ⁽¹⁾. — Ces grandeurs ne sont pas indépendantes. Il existe entre elles des relations, conséquences des règles énoncées plus haut :

Nous pouvons exprimer les A^σ en fonction des A^π et des invariants s' relatifs au niveau supérieur.

$$A_1^{\sigma} = s'_1 - A_1^{\pi}, \quad A_2^{\sigma} = s'_2 - A_2^{\pi}.$$

En effectuant ces substitutions, nous obtiendrons :

$$2I_{\parallel} = \frac{2f' + 1}{3} s'_1 s'_2 - I_{\parallel}$$

$$2I'_{\parallel} = \frac{2f' + 1}{3} s'_1 s'_2 - I_{\parallel} \quad (1)$$

$$4I'_{\perp} = \frac{2f' + 1}{3} s'_1 s'_2 + I$$

Il en résulte les identités :

$$I' = I, \quad I' = \frac{f' + 1}{2} I \quad (\alpha)$$

Si nous supposons que pour l'excitation π , $H_{\parallel}OZ$, et pour

⁽¹⁾ Voir par exemple P. SOLEILLET, *C. R.*, **197**, 1933, p. 316.

l'excitation σ , $H^{100}\alpha$, conformément au § 3, nous aurons :

$$I_{\parallel} = I_{\sigma}, \quad I_{\perp} = I_{\pi}, \quad I'_{\parallel} = I'_{\sigma}, \quad I'_{\perp} = I'_{\pi}.$$

et il en résultera entre les degrés de polarisation P et P' pour les excitations π et σ la relation :

$$P' = \frac{P}{2 - P} \quad [\beta]$$

Cette relation importante, signalée d'abord par Pringsheim et Gaviola ⁽¹⁾ puis retrouvée par Soleillet ⁽²⁾ et Mitchell ⁽³⁾, permet de déduire immédiatement les taux de polarisation pour l'excitation σ de ceux calculés pour l'excitation π . *Cette relation qui assigne à P' une limite inférieure égale à $-0,33$ n'est plus valable pour l'excitation multiple.*

Intensité totale de fluorescence. — L'intensité de fluorescence rayonnée dans l'espace par une composante hyperfine est :

$$J_F = I_{\parallel} + 2I_{\perp} = \frac{2f' + 1}{3} s'_1 \cdot s'_2 = \frac{F_1 \cdot F_2}{3(2f' + 1)}.$$

Elle est constante quel que soit le genre d'excitation. On vérifie facilement à l'aide des formules (α) qu'on a :

$$I'_{\parallel} + 2I'_{\perp} = I_{\parallel} + 2I_{\perp}.$$

Les identités précédentes s'appliquent à chaque composante hyperfine. Nous obtiendrons les intensités lumineuses rayonnées par chaque isotope en additionnant les termes correspondants et en multipliant par le facteur $\frac{N_i}{2i + 1}$. Cette addition laisse invariante les règles (α) et (β) qui sont également valables pour chaque isotope et pour l'ensemble de la fluorescence.

⁽¹⁾ E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, *Zeitschr. f. Phys.*, **34**, 1925, p. 1.

⁽²⁾ P. SOLEILLET, *C. R.*, **197**, 1933, p. 316.

⁽³⁾ A. C. G. MITCHELL, *Phys. Rev.*, **43**, 1933, p. 887.

Le rayonnement spatial de chaque isotope devient :

$$J_i = \frac{N_i}{2j_i + 1} S'_1 \cdot S'_2 \frac{\Sigma(2j' + 1)}{3} = \frac{2j' + 1}{3} S'_1 \cdot S'_2 \cdot N_i.$$

Nous pouvons donc généraliser la règle énoncée plus haut à la fluorescence simple :

Dans la fluorescence produite par excitation simple (broad line excitation), le rayonnement spatial de chaque isotope, à même nombre d'atome N_i , est le même.

Cette règle est en défaut dans l'excitation multiple.

Le rayonnement spatial total sera, comme $\Sigma N_i = 1$,

$$J = \sum J_i = \frac{2j' + 1}{3} S'_1 \cdot S'_2.$$

Exprimons-le en fonction des intensités J_1 et J_2 des 2 raies excitatrice et émise (voir p. 24) :

$$J = \frac{J_1 \cdot J_2}{(2j' + 1) \cdot 3}.$$

Normalisation des intensités de fluorescence. — Nous avons normalisé tout à l'heure les probabilités de passage en posant :

$$J_1 = J_2 = 1.$$

Il sera plus commode, de normaliser maintenant les intensités de fluorescence I_z , I_x , I'_z et I'_x en posant égal à l'unité l'intensité spatiale de fluorescence : $J = 1$.

Degré de polarisation spatial. — L'invariance de la grandeur J a suggéré à V. v. Keussler ⁽¹⁾ l'introduction du degré de polarisation spatial défini par :

$$Q = \frac{I_z - I_x}{J}.$$

Entre les degrés de polarisation Q et Q' pour les excitations π et σ existe la relation simple :

$$Q' = \frac{1}{2} Q.$$

(1) V. v. KEUSSLER, *Zeitschr. f. Phys.*, **73**, 1932, p. 649.

Les grandeurs Q possèdent la propriété d'additivité, conséquence de l'invariance de leur dénominateur. Ainsi le degré de polarisation Q_i d'un isotope est la moyenne :

$$Q_i = \frac{\sum (2f + 1) Q_F}{\sum (2f + 1)}$$

des Q_F de ses composantes hyperfines.

Le degré Q de la raie totale est la somme :

$$Q = \sum \frac{N_i}{2i + 1} \cdot Q_i.$$

Règle du retour inverse. — Soit R_1 une raie excitatrice et R_2 une raie de fluorescence excitée par R_1 , P_{1-2} le degré de polarisation correspondant. Supposons que R_2 devienne raie excitatrice (à partir d'un niveau initial isotrope) provoquant l'émission de R_1 . Le degré de polarisation observé sera le même :

$$P_{2-1} = P_{1-2}.$$

Cette réciprocité résulte immédiatement de la symétrie des formules [1]. Nous aurons l'occasion d'appliquer cette règle.

CHAPITRE II

Résultats du calcul des taux de polarisation.

Le nombre d'associations de schémas des composantes hyperfines des raies excitatrices et émises étant très grand (dans l'émission de la raie $4\,358\,\text{\AA}$ provoquée par l'absorption de $4\,358\,\text{\AA}$ à partir de l'état 2^3P_1 isotrope leur nombre est par exemple égal à 26 !), la place manque pour reproduire tous ces schémas ainsi que tous les calculs détaillés. Je me bornerai à reproduire à titre d'exemple les schémas relatifs aux isotopes pairs X et à donner pour chaque cas les tableaux des valeurs normalisées pour chaque groupe d'isotopes.

J'ai répété tous les calculs plusieurs fois. Afin de m'assurer de leur exactitude j'ai explicité les calculs pour les cas d'excitation π et σ , et je les ai contrôlés les uns par les autres à l'aide des relations (2) et (3). De plus, une autre personne a fait tous les calculs indépendamment de moi et a trouvé les mêmes résultats.

A. — Taux de polarisation des raies de fluorescence en présence d'azote.

Raies de fluorescence $4\,046$, $4\,358$ et $5\,461\,\text{\AA}$ excitées par $4\,046\,\text{\AA}$ à partir du niveau 2^3P_0 isotrope. — J'avais commencé, à titre d'exercice, à faire d'abord les calculs plus simples, pour la vapeur de mercure en présence d'azote.

L'état 2^3P_0 , étant alors rendu isotrope par les chocs des molécules d'azote, forme le point de départ du calcul.

Pour la raie de fluorescence $4\,046\text{ \AA}$ (et la raie de résonance $2\,537\text{ \AA}$) j'ai retrouvé la valeur calculée par Mitchell (¹), mais j'ai trouvé des résultats différents des siens pour les deux autres raies. Je crois donc utile de publier aussi ces résultats qui ont déjà été indiqués succinctement dans les *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.* (²).

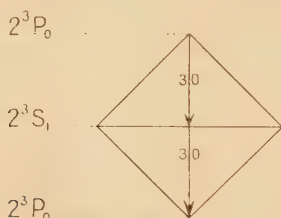


Fig. 8.

α) *Excitation π . $H||OZ$.*

a) $4\,046\text{--}4\,046\text{ \AA}$ (ou $2\,537\text{--}2\,537\text{ \AA}$).

Emission de la raie $4\,046\text{ \AA}$ (fig. 8).

Isotopes X : $I_z = 30.30 = 900$ $I_x = 0$.

Dénominateur de normalisation : $J = 900$.

Tableau des valeurs normalisées.

Isotope	N_i	I_z	I_x	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	1	0	0,6988	0
199	0,1645	0,555	0,222	0,0914	0,0366
201	0,1367	0,498	0,251	0,0680	0,0342
I				0,8582	0,0709

(¹) A. C. G. MITCHELL, *Phys. Rev.*, **43**, 1933, p. 887.

(²) A. KASTLER, *C. R.*, **198**, 1934, p. 814.

$$I_z - I_x = 0,7873,$$

$$I_z + I_x = 0,9291$$

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} = 0,8474,$$

$$Q = \frac{I_z - I_x}{J} = 0,7873$$

$$\rho = \frac{I_x}{I_z} = 0,0826 = \frac{1}{12,11}.$$

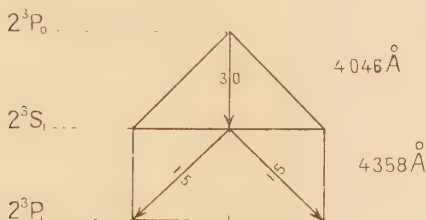


Fig. 9.

b) 4 046-4 358 Å. — Emission de la raie 4 358 Å (fig. 9).

Isotopes X : $I_z = 0$, $I_x = \frac{30}{2} (15 + 15) = 450$.

Dénominateur de normalisation : $J = 900$.

Tableau des valeurs normalisées.

Isotope	N_i	I_z	I_x	$N_i I_z$	$N_i I_x$
X	0,6988	0	0,5000	0	0,34940
199	0,1645	0,2222	0,3888	0,03655	0,06397
201	0,1367	0,2511	0,3744	0,03433	0,05119
I				0,07088	0,46456

$$I_z - I_x = -0,39368, \quad I_z + I_x = 0,53544$$

$$\rho = \frac{6,554}{1},$$

$$P = -0,7352, \quad Q = -0,39368.$$

c) 4 046-5 461 Å. — Emission de la raie 5 461 Å (fig. 10).

Isotopes X : $I_z = 30 \cdot 20 = 600$, $I_x = 30 \cdot 15 = 450$.

Dénominateur de normalisation : $J = 1500$.

Tableau des valeurs normalisées.

Isotope	N_i	I_z	I_x	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0,4000	0,3000	0,27952	0,20964
199	0,1645	0,3555	0,3222	0,05849	0,05300
201	0,1367	0,3498	0,3251	0,04782	0,04444
1				0,3858	0,3071

$$I_z - I_x = 0,0787, \quad I_z + I_x = 0,6929$$

$$\rho = 0,806 = \frac{1}{1,24}, \quad P = + 0,1136, \quad Q = + 0,0787.$$

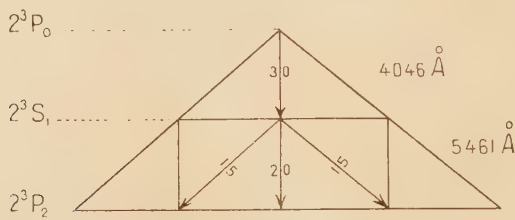


Fig. 10.

β) *Excitation σ*. Hllox. — Les valeurs ρ' , P' , Q' , se calculent à l'aide des relations (α) et (β) à partir de ρ , P et Q .

Fluorescence en présence d'azote.

Récapitulation des résultats.

	4 046 Å	4 358 Å	5 461 Å
Excitation π $\left\{ \begin{array}{l} \rho \\ P \\ Q \end{array} \right.$	1/12,1 84,7 0/0 78,7 0/0	6,55/1 — 73,5 0/0 — 39,4 0/0	1/1,24 11,4 0/0 7,9 0/0
Excitation σ $\left\{ \begin{array}{l} \rho' \\ P' \\ Q' \end{array} \right.$	1/6,55 73,5 0/0 39,4 0/0	1,73/1 — 26,9 0/0 — 19,7 0/0	1/1,13 6,02 0/0 3,93 0/0

Les degrés de polarisation sont positifs pour 4 046 et 5 461 Å et négatifs pour 4 358 Å. Dans l'excitation σ les

degrés de polarisation sont de même signe que dans l'excitation π , mais toujours plus faible en valeur absolue.

On remarque la relation :

$$P(4358 \text{ Å}) = -P'(4046 \text{ Å}).$$

B. — Taux de polarisation des raies de fluorescence de la vapeur Hg pure.

Avant d'aborder le calcul remarquons que les taux de polarisation théoriques ne sont mesurés que lorsque les atomes conservent leur orientation fixe dans l'espace pendant l'absorption et la réémission de la lumière. Mais en réalité les chocs mutuels désorientent les atomes et produisent une dépolarisation. Le nombre de chocs augmente avec la densité de vapeur. Une élévation de la température θ de la goutte de mercure produit donc en général une dépolarisation progressive. Cette dépolarisation est très forte pour la raie de résonance du mercure. V. v. Keussler ⁽¹⁾ a mesuré vers $\theta = -20^\circ$ des valeurs de P très voisines de la valeur théorique (+ 84,7 o/o), mais vers $\theta = 18^\circ$ la polarisation est tombée à moins de la moitié de cette valeur. Une telle sensibilité aux chocs s'explique par la grande durée de vie de l'état excité 2^3P_1 ($\tau = 1,1 \cdot 10^{-7}$ sec.) ⁽²⁾. La probabilité d'être heurtés avant d'émettre est alors grande pour les atomes excités. Dans la fluorescence visible de la vapeur du mercure en présence d'azote, c'est l'état excité 2^3S_1 qui intervient. Les mesures de dépolarisation magnétiques de Mitchell et Murphy ⁽³⁾ ont montré que cet état est beaucoup plus bref ($\tau = 0,8 \cdot 10^{-8}$ sec.). La polarisation de la fluorescence visi-

⁽¹⁾ V. v. KEUSSLER, *Ann. der Physik.*, **82**, 1927, p. 793.

⁽²⁾ Une autre cause de dépolarisation réside ici dans la résonance secondaire.

⁽³⁾ A. C. G. MITCHELL a. E. J. MURPHY, *Phys. Rev.*, **46**, 1934 p. 53.

ble en *présence d'azote* doit donc être beaucoup moins sensible aux chocs et l'on peut s'attendre à mesurer des valeurs voisines des valeurs théoriques même à une température θ relativement élevée. Des mesures que j'ai faites entre $\theta = -10^\circ$ et $\theta = 20^\circ$ C. ont montré en effet que la dépolari-sation par les chocs est ici très faible.

Comment doit varier le degré de polarisation de la vapeur de mercure *pure* lorsqu'on élève la pression de vapeur ? Que peut-on prévoir dans ce cas ?

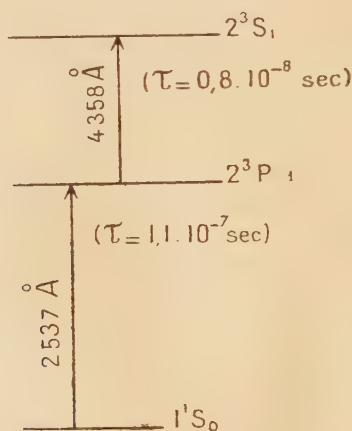


Fig. 11.

Nous avons vu que les 2 états quantiques excités 2^3P_1 et 2^3S_1 interviennent ici à la fois. Dans le cas idéal ou l'action des chocs est négligeable, les atomes conservent leur orientation dans l'espace pendant les 2 étapes d'excitation, et le degré de polarisation relatif à ce cas que nous désignerons par P_0 dépendra de l'état de vibration des 2 raies excitatrices 2537 et 4358 Å .

Nous calculerons un peu plus loin les valeurs de P_0 pour les diverses raies.

Mais lorsqu'on élève la pression de vapeur progressive-ment, l'état 2^3P_1 de longue durée de vie est perturbé bien plus rapidement que l'état 2^3S_1 de courte durée de vie (13 fois plus court). La dépolarisation doit donc avoir lieu en 2 étapes :

1^o Dépolarisation rapide au début, comparable à celle de la raie de résonance et due à la perturbation de 2^3P_1 .

2^o Dépolarisation lente ensuite due à la perturbation de 2^3S_1 .

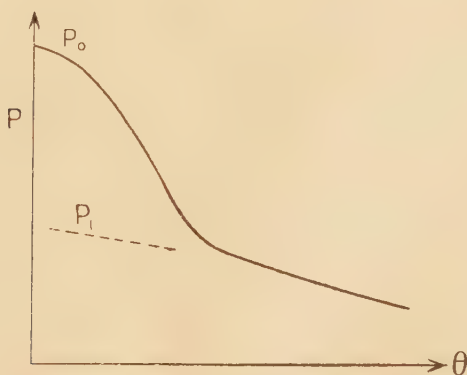


Fig. 12.

La figure 12 schématise l'allure de la courbe de dépolarisation qu'on doit observer. Si l'on prolonge jusqu'à l'ordonnée la deuxième partie de la courbe on obtient un palier idéal P_1 qui correspond à la perturbation complète de l'état 2^3P_1 , l'état 2^3S_1 étant supposé inaltéré par les chocs. Bien que ce stade ne soit pas parfaitement réalisable dans l'expérience, il est intéressant de calculer les valeurs des degrés de polarisation P_1 qui joueront également un rôle dans la dépolarisation magnétique. Nous commencerons par calculer tout d'abord les valeurs de P_1 , puisque ce calcul est simple et ne fait intervenir que la deuxième étape d'excitation.

1° Degrés de polarisation P_1 . Etat 2^3P_1 isotrope. Etat 2^3S_1 inaltéré. — C'est le calcul de l'excitation de l'état isotrope 2^3P_1 par la raie excitatrice $4\,358\text{ Å}$. Le calcul a été effectué pour l'excitation π et les 2 raies de fluorescence $4\,046$ et $4\,358\text{ Å}$ seulement.

Excitation π . Hlloz.

a) $4\,358-4\,046\text{ Å}$. Emission de la raie $4\,046\text{ Å}$.

La règle du retour inverse (p. 30) donne ici immédiatement le résultat identique à celui du processus inverse $4\,046-4\,358\text{ Å}$.

$$\rho = \frac{6,554}{1}, P = -0,7352, \quad Q = -0,39368.$$

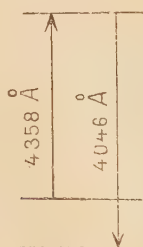


Fig. 13.

b) $4\,358 - 4\,358\text{ Å}$. Emission de la raie $4\,358\text{ Å}$.

Dénominateur de normalisation $J = 900$.

Tableau des valeurs normalisées.

Isotope	N_i	I_z	I_x	$N_i I_z$	$N_i I_x$
X	0,6988	0,5000	0,2500	0,34940	0,17470
199	0,1645	0,3889	0,3055	0,06397	0,05027
201	0,1367	0,3744	0,3128	0,05119	0,04275
1				0,46456	0,26772

$$I_z - I_x = 0,19684, \quad I_z + I_x = 0,73228,$$

$$\rho = \frac{1}{1,73}, \quad P = 0,2688, \quad Q = 0,1968.$$

Récapitulation des résultats
(2^3P_1 isotrope).

		$4\,046\,\text{\AA}$	$4\,358\,\text{\AA}$
Excitation π	$\left\{ \begin{array}{l} \rho \\ P \\ Q \end{array} \right.$	$\overline{6,55/1}$	$\overline{1/1,73}$
		— 73,5 0/0	26,9 0/0
		— 39,4 0/0	19,7 0/0
Excitation σ	$\left\{ \begin{array}{l} \rho' \\ P' \\ Q' \end{array} \right.$	$\overline{1,73}$	$\overline{0,73}$
		— 26,9 0/0	15,6 0/0
		— 19,7 0/0	9,8 0/0

On remarque qu'on a ici encore :

$$P(4\,358\,\text{\AA}) = -P'(4\,046\,\text{\AA}).$$

2^o Degrés de polarisation P_0 . Etat 2^3P_1 non perturbé. — L'action des chocs étant négligeable (vapeur Hg pure, faible pression de vapeur), les atomes Hg conservent leur orientation dans l'espace pendant toute la durée de double excitation et de réémission. Les 2 étapes d'excitation sont cohérentes et les degrés de polarisation obtenus dépendront maintenant à la fois des états de vibrations des deux raies excitatrices.

L'expérimentateur pourra polariser séparément à son gré chacune des 2 raies excitatrices et réaliser ainsi des combinaisons variées. En présence d'un champ extérieur H, la quantification spatiale définit alors sans ambiguïté le type d'excitation qui est donné par l'orientation de chacun des 2 vecteurs incidents par rapport au champ.

Mais un problème nouveau se présente ici en l'absence de champ directeur. Lorsque les 2 vecteurs incidents possèdent le même axe de symétrie (axe de révolution), la règle de Heisenberg définit encore sans ambiguïté le type d'excitation. Nous dirons que les vecteurs incidents sont *concordants* dans ce cas. Mais les 2 vecteurs incidents peuvent être *discordants*, c'est-à-dire que leurs éléments de symétrie peuvent ne pas coïncider dans l'espace. C'est le cas, par exemple, de deux vibrations 2 537 et 4 358 $\text{\AA}$, rectilignes et orthogonales.

Une généralisation de la règle de Heisenberg, qui pourra s'obtenir en se rapportant à la théorie quantique générale de V. Weisskopf et G. Breit, devient alors nécessaire pour pouvoir traiter ce genre de cas que je me borne à signaler ici. Je me limite dans ce mémoire aux cas suivants de polarisations concordantes qui sont faciles à réaliser :

α) *Excitation* $\pi\pi$. — Les deux vibrations incidentes sont rectilignes et parallèles suivant oz .

β) *Excitation* $\sigma^+\sigma^+$. — Les 2 vibrations incidentes sont circulaires de même sens autour de ox .

γ) *Excitation* $\sigma^+\sigma^-$. — Les 2 vibrations incidentes sont circulaires de sens contraire autour de ox .

δ) *Excitation* $\sigma\sigma$. — Les 2 vibrations incidentes sont naturelles.

En généralisant la méthode de calcul indiquée plus haut, nous voyons que les intensités I_z et I_x se calculeront maintenant comme sommes de produits de 3 facteurs. En affectant les indices 1 et 2 aux probabilités de passage des deux raies excitatrices, l'indice 3 à celle de la raie émise, nous aurons, par exemple, pour l'excitation $\pi\pi$ les relations ($H||oz$) :

$$I_z = \sum A_1^\pi A_2^\pi A_3^\pi \quad I_x = \frac{1}{2} \sum A_1^\pi A_2^\pi A_3^\sigma.$$

Comme nous envisageons 4 types d'excitations et qu'il y a 3 raies de fluorescence, cela nécessite donc le calcul de 12 combinaisons. Le calcul a été simplifié de la manière suivante : pour les 3 raies de fluorescence 4 046, 4 358 et 5 461 Å le mécanisme d'excitation du niveau 2^3S_1 est le même (identité des 2 premiers facteurs du produit). Il est donc commode de fractionner le calcul en déterminant d'abord pour chaque type d'excitation les populations P_m des états magnétiques du niveau supérieur 2^3S_1 résultant de l'excitation par 2 537 et 4 358 Å. On obtient ensuite pour chaque raie de fluorescence les polarisations par les relations simples :

$$I_z = \sum P_m \cdot A_3^\pi \quad I_x = \frac{1}{2} \sum P_m \cdot A_3^\sigma.$$

Normalisation des intensités I_x et I_∞ .

Le calcul montre que dans la fluorescence produite par excitation multiple la grandeur :

$$J = I_{||} + 2 I_{\perp}$$

n'est plus constante. L'intensité spatiale rayonnée par un atome n'est donc plus la même pour les divers isotopes.

L'excitation multiple établit une sélection entre les isotopes.

La grandeur J ne peut donc plus jouer comme précédemment le rôle de dénominateur de normalisation. Mais la comparaison avec le cas traité plus haut où l'état 2^3P_1 est rendu isotrope par les chocs fournit une méthode de normalisation : si nous calculons d'abord, avec les probabilités de passage que nous avons adoptées, les populations des états magnétiques de l'état 2^3P_1 excité par 2537 Å et rendu isotrope par les chocs, nous obtenons le nombre 10 quel que soit le type d'excitation. Il suffit de se reporter, pour le voir, au schéma de la raie 2537 Å , page 18. Nous avons vu d'autre part, que l'excitation par 4358 Å de l'état 2^3P_1 isotrope, dont les populations sont supposées égales à l'unité, fournit pour les 3 raies de fluorescence 4046 , 4358 et 5461 Å , les valeurs de J égales à 900, 900 et 1500 respectivement. La succession des 2 excitations fournit donc les dénominateurs de normalisation suivant :

4046 Å	4358 Å	5461 Å
900	900	1500

Pour obtenir dans les deux cas des intensités comparables, il convient d'appliquer ces mêmes dénominateurs au cas qui nous intéresse ici, où l'état 2^3P_1 est supposé non perturbé.

Cette normalisation est effectuée dans les tableaux suivants qui résument les résultats des calculs.

a) *Excitation $\pi\pi$ par vibrations rectilignes parallèles à oz (H||oz).* — La figure 14 montre que pour les isotopes pairs, l'état supérieur 2^3S_1 ne peut pas être atteint, parce que la composante Zeeman centrale π de $4\,358\text{ Å}$ a une intensité nulle. L'excitation se borne donc aux isotopes impairs (30 o/o du mélange), et le calcul donne les résultats suivants :

a) *Raie de fluorescence $4\,046\text{ Å}$.*

Isotope	$\overline{N_i}$	$\overline{I_z}$	$\overline{I_x}$	$\overline{J}$	$\overline{N_i \cdot I_z}$	$\overline{N_i \cdot I_x}$
X	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,2963	0,1852	0,6667	0,04874	0,03046
201	0,1367	0,2330	0,2601	0,7532	0,03186	0,03556
1					0,08060	0,06602

$$I_z - I_x = 0,01458,$$

$$I_z + I_x = 0,14662,$$

$$\rho = 0,82 = \frac{1}{1,22},$$

$$P = +0,0994.$$

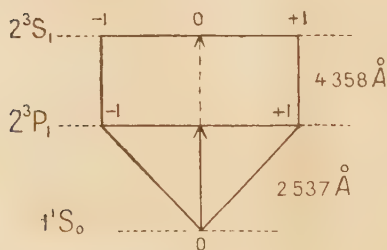


Fig. 14.

b) *Raie de fluorescence $4\,358\text{ Å}$.*

Isotope	$\overline{N_i}$	$\overline{I_z}$	$\overline{I_x}$	$\overline{J}$	$\overline{N_i \cdot I_z}$	$\overline{N_i \cdot I_x}$
X	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,1852	0,2407	0,6666	0,03046	0,03960
201	0,1367	0,2601	0,2466	0,7533	0,03556	0,03371
1					0,06602	0,07331

$$I_z - I_x = -0,00729, \quad I_z + I_x = 0,13933,$$

$$\rho = \frac{1,11}{1}, \quad P = -0,0523.$$

c) Raie de fluorescence 5461 Å.

J	N _i	I _z	I _x	Isotope	N _i .I _z	N _i .I _x
X				J		
	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,2296	0,2185	0,6666	0,03777	0,03595
201	0,1367	0,2493	0,2520	0,7533	0,03408	0,03445
I					0,07185	0,07040

$$I_z - I_x = 0,00145, \quad I_z + I_x = 0,14225,$$

$$\rho = 0,98, \quad P = +0,01025.$$

β) Excitation $\sigma^+\sigma^+$ par vibrations circulaires de même sens autour de ox. — Ici encore, l'excitation du niveau 2^3S_1 pour les isotopes pairs est impossible, car elle conduirait au nombre quantique $m = 2$ qui n'existe pas pour ce niveau.

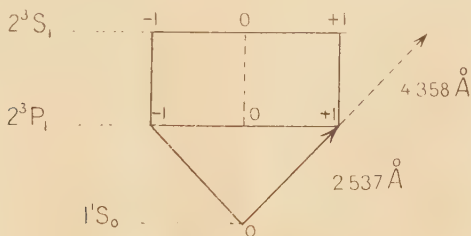


Fig. 15.

a) Raie de fluorescence 4046 Å.

Isotope	N _i	I _z	I _x	J	N _i .I _z	N _i .I _x
X						
	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,1667	0	0,3333	0,02742	0
201	0,1367	0,2252	0,1712	0,6216	0,03079	0,02340
I					0,05820	0,02340

$$I_z - I_x = 0,03480, \quad I_z + I_x = 0,08161,$$

$$\rho = \frac{1}{2,48}, \quad P = +0,4264.$$

b) Raie de fluorescence 4358 Å.

Isotope	N_i	I_z	I_x	J	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,0833	0,1667	0,3333	0,01371	0,02742
201	0,1367	0,1982	0,2252	0,6216	0,02710	0,03079
I					0,04081	0,05820

$$I_z - I_x = -0,0174,$$

$$I_z + I_x = 0,09901.$$

$$\rho = \frac{1,43}{1},$$

$$P = -0,1757.$$

c) Raie de fluorescence 5461 Å.

Isotope	N_i	I_z	I_x	J	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0	0	0	0	0
199	0,1645	0,1167	0,1000	0,3334	0,01919	0,01645
201	0,1367	0,2090	0,2036	0,6216	0,02857	0,02783
I					0,04776	0,04428

$$I_z - I_x = 0,00348,$$

$$I_z + I_x = 0,09205,$$

$$\rho = \frac{1}{1,08},$$

$$P = +0,0378.$$

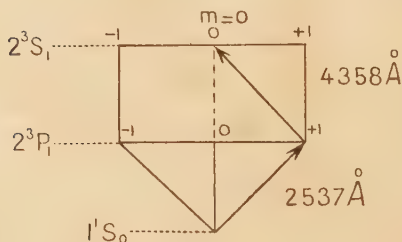


Fig. 16.

γ) *Excitation $\sigma^+\sigma^-$ par vibrations circulaires de sens contraires.* — L'excitation est possible pour les isotopes pairs et conduit à l'état magnétique $m=0$ du niveau 2^3S_1 (fig. 16).

On peut remarquer qu'en présence d'azote l'excitation σ par

4046 Å conduit au contraire aux états magnétiques $m = \pm 1$ de 2^3S_1 (fig. 17).

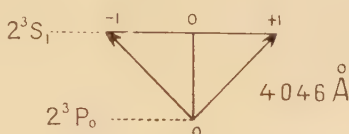


Fig. 17.

a) Raie de fluorescence 4046 Å. — La lumière émise par les isotopes pairs est complètement polarisée et vibre suivant ox (fig. 18).

Isotope	N_i	I_z	I_x	J	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0	1,5000	1,500	0	1,04820
199	0,1645	0,3704	0,7592	1,500	0,06093	0,12490
201	0,1367	0,3432	0,5686	1,255	0,04691	0,07772
I					0,10784	1,25082

$$I_z - I_x = -1,14298,$$

$$f = \frac{11,7}{1},$$

$$I_z + I_x = 1,35866,$$

$$P = -0,8413.$$



Fig. 18.

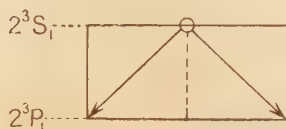


Fig. 19.

b) Raie de fluorescence 4358 Å. — La lumière émise par les isotopes pairs est complètement polarisée et vibre suivant oz (fig. 19).

Isotope	N_i	I_z	I_x	J	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0,7500	0	1,500	0,52410	0
199	0,1645	0,5648	0,3704	1,500	0,09291	0,06093
201	0,1367	0,4560	0,3432	1,255	0,06234	0,04691
I					0,67935	0,10784

$$I_z - I_x = 0,57151,$$

$$I_z + I_x = 0,78719,$$

$$\rho = \frac{1}{6,3},$$

$$P = + 0,726.$$

c) Raie de fluorescence 5461 Å.

Isotope	N_i	I_z	I_x	J	$N_i \cdot I_z$	$N_i \cdot I_x$
X	0,6988	0,4500	0,6000	1,500	0,31446	0,41928
199	0,1645	0,4870	0,5259	1,500	0,08012	0,08652
201	0,1367	0,4108	0,4333	1,255	0,05616	0,05924
I					0,45074	0,56504

$$I_z - I_x = -0,11430,$$

$$I_z + I_x = 1,01578,$$

$$\rho = \frac{1,25}{1},$$

$$P = -0,113.$$

δ) *Excitation $\sigma\sigma$ en lumière naturelle.* — La lumière naturelle peut être caractérisée pour chacune des deux radiations excitatrices (2 537 et 4 358 Å) comme un mélange de 2 vibrations circulaires inverses incohérentes et de même intensité.

Cette décomposition s'impose lorsqu'il existe un champ magnétique parallèle à la direction des rayons incidents : $H \parallel ox$. Un raisonnement simple montre alors que les intensités de fluorescence I_z et I_x sont les moyennes arithmétiques des grandeurs correspondantes pour les excitations $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$.

On obtient ainsi les valeurs suivantes pour les raies de fluorescence :

	4 046 Å	4 358 Å	5 461 Å
I_z	0,08302	0,36008	0,24925
I_x	0,63711	0,08302	0,30466
$I_z - I_x$	- 0,55409	0,27706	- 0,05541
$I_z + I_x$	0,72013	0,44310	0,55391
ρ	7,67/1	1/4,33	1,22/1
P	- 0,7692	0,6254	- 0,100

Récapitulation des résultats. — Fluorescence de la vapeur de mercure pure. État 2^3P_1 non perturbé.

$$I. — \text{Degrés de polarisation } P_0 = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}.$$

Type d'excitation	4 046 Å	4 358 Å	5 461 Å
α) $\pi\pi$	9,94 0/0	5,23 0/0	1,03 0/0
β) $\sigma + \sigma +$	42,6 0/0	17,6 0/0	3,78 0/0
γ) $\sigma + \sigma -$	84,1 0/0	72,6 0/0	11,3 0/0
δ) $\sigma\sigma$	76,9 0/0	62,5 0/0	10,0 0/0

Le tableau suivant donne pour les divers cas d'excitation à égalité d'intensité lumineuse incidente, les intensités de fluorescence :

$$I = I_z + I_x$$

observées à angle droit du faisceau incident.

Pour faciliter la comparaison, l'intensité de fluorescence de chaque raie a été posée égale à l'unité, lorsque la lumière incidente est naturelle.

$$II. — \text{Intensités relatives de fluorescence } I = I_z + I_x.$$

Type d'excitation	4 046 Å	4 358 Å	5 461 Å
α) $\pi\pi$	0,207	0,314	0,256
β) $\sigma + \sigma +$	0,113	0,223	0,166
γ) $\sigma + \sigma -$	1,89	1,77	1,84
δ) $\sigma\sigma$	1,00	1,00	1,00

CONCLUSIONS

1° Dans chaque cas d'excitation, la raie 4 358 Å a toujours une polarisation de signe opposé à celles de 4 046 et 5 461 Å.

2° La règle $I_{\parallel}(4\ 358\ \text{Å}) = I_{\perp}(4\ 046\ \text{Å})$ est générale et s'applique aussi à l'excitation multiple.

3° L'excitation multiple établit une sélection entre les divers isotopes, alors que dans une excitation simple les chances d'excitation sont les mêmes pour chaque isotope. Ainsi, dans les cas d'excitation $\pi\pi$ et $\sigma^+\sigma^+$ le niveau supérieur 2^3S_1 ne peut pas être atteint pour les isotopes pairs X qui ne participent pas à la fluorescence. Seuls les isotopes impairs (30 o/o du total) produisent dans ces cas la fluorescence, dont l'intensité est beaucoup plus faible que dans les cas $\sigma^+\sigma^-$ et $\sigma\sigma$, ainsi que le montre le tableau II.

4° L'évacuation de l'azote inverse pour chaque raie le signe de la polarisation lorsque la lumière incidente est naturelle.

Valeurs de P' (excitation $\sigma\sigma$, $H \parallel ox$).

	4 046 Å	4 358 Å	5 461 Å
Avec N ²	+ 73,5 o/o	— 26,9 o/o	+ 6,02 o/o
Sans N ²	— 76,9 o/o	+ 62,5 o/o	— 10,0 o/o

5° La formule $P' = \frac{P}{2 - P}$ assigne une limite inférieure de $-1/3$ au degré de polarisation dans l'excitation *simple* en lumière naturelle. La mesure d'un degré de polarisation négatif dont la valeur absolue est supérieure à 33 o/o constitue donc un *critère d'excitation multiple*. Ce cas doit se présenter pour la raie 4 046 Å.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FLUORESCENCE DE LA VAPEUR DE MERCURE

CHAPITRE PREMIER

Montage et méthodes de mesures.

1^o Dispositif expérimental. — Le montage comporte :

- a) une source de lumière S qui est un arc au mercure, et un condenseur en quartz C ;
- b) le tube de fluorescence F contenant la vapeur illuminée ;
- c) un spectrographe Sp pour analyser la lumière de fluorescence.

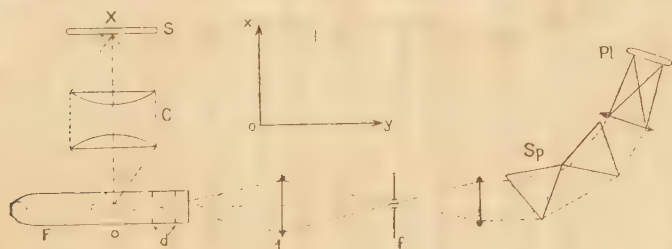


Fig. 20.

Les axes ox et oy des faisceaux incident et diffusé sont horizontaux et orthogonaux, oz est la verticale passant par l'image O de la source.

La source lumineuse *S* est un arc au mercure allongé, type Bruhat, fonctionnant sur 110 volts, et construit par Gallois. Pour atténuer l'effet de renversement de la raie de résonance, les électrodes sont refroidies par circulation d'eau, et un aimant permanent en fer à cheval presse l'arc lumineux contre la paroi. Le courant ne dépasse pas 2 à 3 ampères. Malgré ces précautions, la fluorescence de la vapeur de mercure, très intense au moment de l'allumage de l'arc, s'affaiblit rapidement et devient presque imperceptible au bout de peu de minutes.

Pour remédier à cet inconvénient et pour pouvoir faire des poses photographiques prolongées, j'ai utilisé un système d'allumage automatique intermittent. L'arc brûle pendant 1/4 à 1/2 minute, s'éteint pendant 2 minutes environ, puis se rallume, etc... L'amorçage se fait par un champ de haute tension, le brûleur contenant à cet effet un peu d'argon.

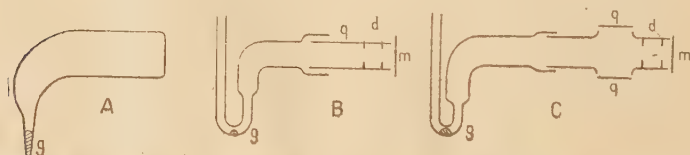


Fig. 21.

Un condenseur en quartz C projette une image *O* de l'arc, convenablement diaphragmé, à l'intérieur du tube de fluorescence *F*.

Plusieurs types de tubes ont été utilisés.

Le premier tube *A* était un tube cylindrique tout quartz à face plane soudée pour l'observation, recourbé sur le côté opposé. Après y avoir introduit une goutte de mercure fraîchement distillée, je l'ai vidé d'air, chauffé et scellé. Il devait y rester un peu de gaz (azote?) occlus par les parois et restitué par celles-ci, puisque les degrés de polarisation que j'ai mesurés avec ce tube étaient légèrement inférieurs à

ceux obtenus ultérieurement avec des tubes reliés en permanence au groupe à vide. Ceux-ci avaient la forme B et C.

Le tube B était constitué par un cylindre de quartz fondu g mastiqué à la piscine à un tube de Sibor recourbé et relié à la canalisation de vide par un tube en U au fond duquel se trouvait une goutte de mercure g . Le tube en U plongeait dans un vase Dewar contenant un liquide (eau, glace fondante, mélange acétone-neige carbonique) qui maintenait la goutte de mercure à une température constante θ déterminant la pression de vapeur. L'observation avait lieu à travers un disque de Pyrex m , poli et recuit, sans biréfringence, fixé à la piscine. Pour atténuer la lumière parasite toutes les parties extérieures non utiles étaient noircies au Duco. A l'intérieur du tube des diaphragmes d en papier velours noir délimitaient le champ d'observation et évitaient que le disque d'observation soit éclairé par les parois de quartz traversées par la lumière incidente. Le fond du tube était également recouvert intérieurement de papier velours noir.

Lorsque la lumière incidente était polarisée, j'utilisais un tube de forme C. Le faisceau incident pénétrait à l'intérieur du tube de verre par un disque plan et poli de quartz fondu recuit, sans biréfringence appréciable.

Le vide était réalisé par un groupe Dunoyer contenant une trompe à vapeur de mercure à 2 étages et une jauge permettant la mesure des pressions jusqu'à 10^{-5} mm. de mercure. L'élimination de la vapeur d'eau était garantie par des pièges à P_2O_5 .

Un jeu de 6 bobines montées suivant les 6 faces d'un cube centré sur le tube de fluorescence permettait de produire des champs magnétiques suffisamment uniformes de l'ordre de 10 à 30 gauss suivant les 3 axes de coordonnées ox , oy ou oz .

La fluorescence produite par le faisceau incident sur son trajet à l'intérieur du tube était observée à angle droit à travers la face plane m . Une lentille L projetait sur la fente f

du spectrographe une image du diaphragme rectangulaire d qui délimitait le champ à l'intérieur du tube F. Lorsque j'étudiais la polarisation de la fluorescence, un biréfringent était placé devant la lentille L. On formait ainsi sur la fente 2 images juxtaposées de la fenêtre du diaphragme d . Une lame de mica demi-onde placée devant la fente et convenablement inclinée garantissait un affaiblissement égal des deux faisceaux par les prismes. L'orientation de cette lame pouvait être réglée par une rotation lente jusqu'à l'obtention de 2 plages de noircissement identique pour une lumière entièrement dépolarisée, pénétrant dans le biréfringent. Cette identité était obtenue simultanément pour les raies 4 046 et 4 358 Å pour une même orientation de la lame. Pour la raie 5 461 Å une orientation un peu différente de la lame était nécessaire. Des écrans noirs convenablement disposés empêchaient toute lumière directe ou diffuse de la source de pénétrer dans le spectrographe.

Le spectographe utilisé a été décrit par P. Daure ⁽¹⁾. Les deux prismes, trop absorbants dans le bleu, ont été remplacés par des prismes clairs qui ont été aimablement mis à ma disposition par M. L. Picart directeur de l'Observatoire de Floirac.

Les plaques utilisées étaient les plaques Guillemot Fulgur, pour l'étude des raies 4 046 et 4 358 Å, les plaques orthochromatiques Crumière Aviator et Lumière Super Opta pour l'étude de la raie verte 5 461 Å. Depuis leur apparition, j'ai également utilisé les plaques ortho-chromatiques Super-Fulgur. Les durées de pose variaient entre quelques minutes et plusieurs heures.

La fluorescence de la vapeur de mercure pure apparaît à l'œil accoutumé à l'obscurité comme une lueur verte assez faible et fugitive (à cause du renversement de la raie de

(1) P. DAURE, *Annales de physique*, 12, 1929, p. 375.

résonance excitatrice). Le phénomène est plus faible que l'intensité de diffusion produite par le même faisceau incident lorsque le tube est rempli d'air. Il devient beaucoup plus brillant lorsqu'on fait pénétrer dans la canalisation un peu d'azote sous une pression de 1 à 3 mm. de mercure. J'ai utilisé cette amplification d'intensité par l'azote pour me faciliter les opérations de mise au point du spectrographe. Avec de l'azote on obtient une bonne impression photographique en quelques secondes, et l'on peut vérifier facilement à l'œil que les deux faisceaux pénétrant dans le spectrographe couvrent les prismes.

Le problème expérimental qui se pose ici est le même que dans l'étude de l'effet Raman des gaz et vapeurs. Dans les deux cas il faut analyser spectrographiquement une luminescence faible produite par un éclairage latéral intense, en se mettant à l'abri de la lumière parasite. Les détails de la technique et de la mise au point des appareils ont été décrits par J. Cabannes et A. Rousset ⁽¹⁾.

2° Méthode photométrique. — Il s'agissait toujours de comparer l'intensité de deux faisceaux, soit que le biréfringent fût placé sur le faisceau diffusé, soit qu'il fût placé sur le faisceau incident. La fente du spectrographe étant large (1 mm. 5) on obtenait sur la plaque 2 plages rectangulaires de 1 à 2 mm² de surface, dont il fallait comparer les noircissements. Les deux plages à comparer correspondaient toujours à une *même* longueur d'onde (4 046, 4 358 ou 5 461 Å) et à une impression *simultanée* de même durée, de sorte que les fluctuations d'intensité de la source excitatrice n'introduisaient pas de cause d'erreur. 6 à 7 marques d'intensité furent faites sur chaque plaque, en éclairant un diffuseur blanc placé devant la fente du spectrographe par une

(1) J. CABANNES et A. ROUSSET, *Annales de physique*, 19, 1933, p. 229.

lampe à incandescence alimentée sous tension constante (batterie d'accumulateur de grande capacité). Ces marques furent graduées en approchant du diffuseur la lampe, dont le filament avait de petites dimensions, et en admettant la loi de l'inverse carré de la distance. La graduation était faite de façon que l'intensité d'éclairement de la plaque doublait chaque fois d'une marque à la suivante. En toute rigueur les marques d'intensité auraient dues être faites avec la même durée de pose que les plages à mesurer. Mais les poses ayant été souvent très longues (plusieurs heures), cette condition aurait conduit à une complication et à une grande perte de temps. Lorsque l'on prend quelques précautions au développement, la courbe de sensibilité de la plaque est dans un large intervalle de pose indépendante de la durée de pose ⁽¹⁾. Etant donné le peu de précision des mesures, déterminé par d'autres causes, je me suis toujours contenté de poses de quelques minutes pour les marques d'intensité.

Sur chaque plaque figurait une série de marques d'intensité encadrée par plusieurs poses de fluorescence de différentes durées (Voir planche I). Les plaques furent développées au Révélateur Rodinal, dilution 1/10^e à 1/20^e, et leur noircissement fut étudié au microphotomètre.

Le *microphotomètre enregistreur* appartenant au laboratoire de Physique P. C. N. de la Faculté des Sciences de Bordeaux, était primitivement un appareil Chalonge-Lambert, à cellule photoélectrique et amplificatrice. Des perturbations irrégulières du spot, dues à des causes extérieures (émissions radiotélégraphiques dans le voisinage agissant sur l'amplificatrice), nous ont obligés à le transformer en supprimant la lampe amplificatrice et en adoptant le dispositif Sannié ⁽²⁾. Nous avons adopté le montage optique suivant :

⁽¹⁾ ORNSTEIN, MOLL, BURGER, *Objektive Photometrie, Sammlung Vieweg*.

⁽²⁾ SANNIÉ, *C. R.*, 198, 1934, p. 1149.

Un objectif lumineux o construit par M. J. Cojan forme d'un filament rectiligne F (lampe Dunoyer) une petite image fine f dans la couche de gélatine de la plaque. Cette image est reprise par un objectif symétrique o' qui forme une nouvelle image F' agrandie du filament et de la plaque qu'on observe sur verre dépoli. La lumière diffusée est suffisante pour qu'on puisse observer l'image agrandie de la plaque et mettre au point sur les plages. A l'aide du dia-

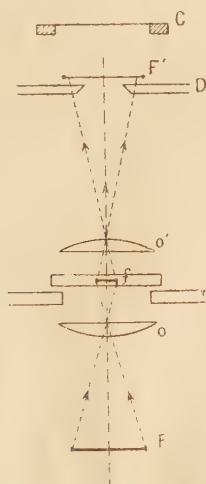


Fig. 22

phragme D , possédant 2 paires orthogonales de volets mobiles, on limite ensuite la partie utile de la plaque, ce qui a l'avantage de supprimer également la majeure partie de la lumière diffusée par les grains de la plaque. On enlève le verre dépoli et on le remplace par une cellule à couche d'arrêt au sélénium placée suffisamment haut pour que la tache lumineuse qui la frappe soit bien étalée afin d'éviter une densité d'éclairement trop grande. La cellule est reliée directement à un galvanomètre Chauvin et Arnoux très sensible.

Les déplacements du spot ainsi obtenus sont suffisamment grands (20 à 30 cm. pour les parties claires de la plaque). La cellule a une résistance d'environ 15 000 ohms et le galvanomètre une de 5 000 ohms. Dans ces conditions l'amortissement est un peu plus grand que l'amortissement critique, et l'inertie du galvanomètre est faible. Pour rendre négligeable l'effet d'inertie, on fait défiler la plaque très lentement. Un enregistrement dure 20 à 30 minutes ; la résistance du circuit extérieure à la cellule étant relativement faible, la caractéristique de celle-ci est voisine de la caractéristique de court circuit et le déplacement du spot est proportionnel à l'intensité lumineuse I qui traverse la plaque.

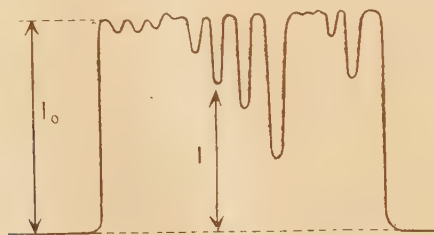


Fig. 23.

Sur les microphotogrammes on mesure I , ordonnées des plages noircies et I_0 , ordonnée moyenne des parties claires non impressionnées de la plaque ⁽¹⁾. On construit ensuite, à l'aide des marques d'intensité, la caractéristique de la plaque :

$$\log \frac{I_0}{I} = f(\log e)$$

en portant en abscisse le logarithme de l'éclairement et en ordonnée la densité. On cherche sur la courbe les points

⁽¹⁾ Les plaques utilisées étant très sensibles, et par suite à gros grain, les dentelures de la courbe sont très fortes dans les parties non impressionnées ou sous-exposées de la plaque. Il faut prendre l'ordonnée moyenne.

A et B qui ont comme ordonnées les densités des 2 plages à comparer, et leur différence d'abscisse :

$$ab = \log \frac{e_1}{e_2} = \log \frac{I_x}{I_s} = \log \rho$$

donne immédiatement le facteur de dépolarisation ρ de la lumière de fluorescence.

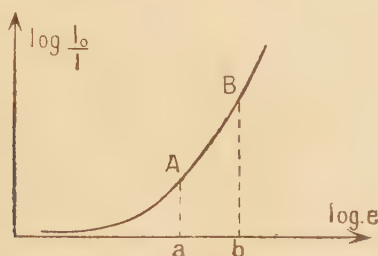


Fig. 24.

3^o Précision des mesures. — Les causes d'erreur qui limitent la précision des mesures et l'accord avec les valeurs théoriques sont nombreuses. En voici l'énumération et la discussion succincte :

a) *Régime de l'arc et absorption du faisceau incident.*

— Les degrés de polarisation des raies de fluorescence dépendent des intensités relatives des composantes hyperfines des raies excitatrices. Les calculs théoriques ont été effectués en admettant que cette distribution d'intensité est uniforme (*broad line* excitation). Cette condition doit être à peu près réalisée, par suite de l'effet de renversement, dans les arcs à mercure usuels à haute pression. Mais le renversement des différentes raies est très inégal : la raie de résonance se renverse bien plus rapidement que la raie $4\,358\text{ \AA}$ par exemple. Dans les tubes de décharge à basse pression, le renversement est peu accusé et les intensités des composantes hyperfines sont alors proportionnelles à la concentration des isotopes correspondants (*narrow line* excitation).

L'arc réel peut présenter tous les stades intermédiaires. Comme je n'ai utilisé l'arc excitateur que pendant la période d'allumage et que la raie de résonance se renversait vite, ses caractéristiques sont évidemment variables et mal définies. Des mesures de polarisation faites en présence d'azote ont fourni des valeurs très élevées (90 o/o pour $4\,046\,\text{\AA}$ et $-82\,\text{o/o}$ pour $4\,358\,\text{\AA}$ dans l'excitation π supérieures aux valeurs théoriques calculées pour « broad line excitation » (84,7 o/o et $-73,5\,\text{o/o}$ respectivement). Il en résulte que le régime de la source utilisée doit se rapprocher, au moins en partie, des conditions de « narrow line excitation ». Une analyse de la structure hyperfine des radiations excitatrices n'a pas été faite ⁽¹⁾. A cause de cette divergence entre les conditions expérimentales et l'hypothèse de « broad line excitation » qui a servi de base au calcul, les valeurs expérimentales des degrés de polarisation devraient être trop grandes. Comme les autres causes d'erreur tendent plutôt à diminuer les valeurs absolues des degrés de polarisation mesurés, une certaine compensation des erreurs a donc lieu.

L'absorption du faisceau excitateur sur son trajet dans le tube de résonance produit un affaiblissement progressif du faisceau fluorescent à partir de la face d'entrée qui est bien visible sur les photographies (planche II). Cette absorption entraîne également une diminution des taux de polarisation le long du faisceau incident due à l'affaiblissement inégal des différentes composantes hyperfines. Les isotopes pairs contenus à une concentration élevée dans la vapeur absorbante et qui fournissent la part de lumière de fluorescence la plus fortement polarisée, absorbent plus vite les composantes hyperfines correspondantes, de sorte que la proportion d'isotopes pairs excités va en décroissant à mesure qu'on s'éloi-

(1) Voir aussi ce qui a déjà été dit à ce sujet, p. 25.

gne de la face d'entrée. Des mesures faites en plusieurs points le long du faisceau incident ont montré que sur une longueur de 2 cm. cet effet peut produire des écarts allant jusqu'à 10 0 0 entre les taux de polarisation mesurés près et loin de la face d'entrée.

Pour ces deux raisons les conditions d'excitations au milieu du tube sont assez mal définies, et il serait illusoire d'attribuer aux résultats des mesures une signification trop précise.

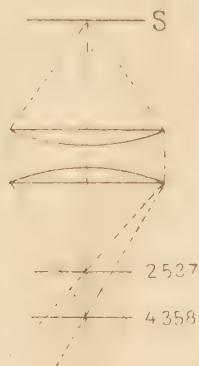


Fig. 25.

b) *Défaut d'achromatisme du condenseur.* — Le condenseur en quartz n'étant pas achromatique, il existe un écart d'environ 2 à 3 cm. entre les images correspondant aux deux raies excitatrices. Ce fait n'a pas d'inconvénient pour l'étude de la fluorescence en présence d'azote, les atomes métastables 2^3P_0 de longue durée de vie ayant le temps de diffuser dans l'espace du tube avant de subir la deuxième excitation par $4\,046\text{ Å}$. Il n'en est plus de même dans la vapeur pure, où, à cause de la brièveté de l'état intermédiaire 2^3P_1 , les deux excitations successives rencontrent pratiquement le même atome de mercure au même point. Pour obtenir une fluorescence assez intense, il est donc avantageux de pointer

sur le faisceau la région située au milieu entre les images correspondant aux raies 2537 et 4 358 Å.

c) *Défaut de parallélisme et d'orthogonalité des faisceaux, des vibrations lumineuses et du champ magnétique.*

— Les calculs théoriques correspondent à des faisceaux incidents et diffusés parallèles et rigoureusement orthogonaux l'un suivant l'axe ox , l'autre suivant l'axe oy d'un trièdre trirectangle. Le plan de symétrie du biréfringent analyseur doit être parallèle au plan $yo\bar{z}$, et lorsque le faisceau incident est polarisé, la vibration excitatrice doit être dirigée exactement suivant oz ou oy . Enfin, le champ magnétique appliqué doit être orienté exactement suivant l'un des axes du trièdre.

En fait, ces conditions ont été réalisées par estimation avec autant de précision que possible, mais des défauts de parallélisme et d'orthogonalité de quelques degrés d'angle sont possibles. En démontant et réajustant le même montage optique, au cours de mes mesures, j'ai trouvé des écarts systématiques de l'ordre de 5 o/o entre les mesures.

d) *Ouverture finie des faisceaux. Profondeur de champ.*

— Pour avoir assez de lumière, il faut travailler expérimentalement avec des ouvertures finies des 2 faisceaux incident et diffusé et utiliser une profondeur assez grande de vapeur éclairée. E. Gaviola et P. Pringsheim ⁽¹⁾ ont montré qu'on mesure dans ces conditions des degrés de polarisation trop faibles et ont essayé d'estimer la correction en fonction des angles d'ouverture. Etant donné la faible intensité du phénomène étudié, j'ai été obligé de travailler avec des angles assez ouverts : Condenseur ouvert à $\frac{F}{2}$, $\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{4}$, lentille d'observation ouverte à $\frac{F}{5}$, profondeur de vapeur éclairée par l'image de l'arc correspondant à $\operatorname{tg} \frac{\beta}{2} = \frac{1}{10}$. Dans ces

(1) E. GAVIOLA et P. PRINGSHEIM. *Zeitschr. f. Phys*, 34, 1925, p. 1.

conditions, il y a des rayons fortement inclinés sur l'axe moyen du faisceau, et le calcul montre que la correction est de l'ordre de 5 o/o des valeurs mesurées. Cette correction n'a pas été effectuée sur les mesures, étant donnée son incertitude, mais quelques mesures comparées avec ouverture totale du condenseur et ouverture fortement réduite ont donné des écarts de cet ordre.

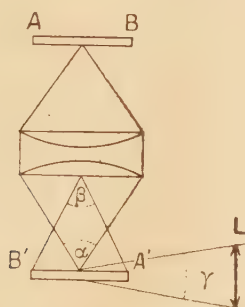


Fig. 26.

e) *Lumière parasite*. — La lumière parasite est produite par la diffusion faible du velours noir recouvrant le fond du tube et par la lumière diffusée par la face d'observation. Le disque de pyrex à travers lequel se fait l'observation a été choisi exempt de bulles et de stries et soigneusement nettoyé; les moindres taches ou grains de poussière diffusent fortement la lumière et apparaissent comme des étoiles dans le champ. Avec les précautions prises, la lumière diffusée est très faible et négligeable lorsqu'on enregistre la fluorescence brillante en présence d'azote ou la fluorescence de la vapeur pure à une pression suffisamment élevée. Mais lorsqu'on abaisse la température θ de la goutte de mercure au-dessous de 0° C., la vapeur est très raréfiée et il faut poser plusieurs heures pour enregistrer sur la plaque photographique la très faible fluorescence de la vapeur. Dans ces conditions,

la lumière parasite fournit un apport non négligeable à l'impression photographique et il faut essayer d'en tenir compte. Dans ce but l'importance de la lumière parasite a été évaluée par des poses photographiques longues, la goutte de mercure étant plongée dans l'air liquide ou le mélange acétone-neige carbonique. La pression de la vapeur de mercure est alors si faible qu'elle ne produit plus aucune fluorescence décelable, et la lumière parasite impressionne seule la plaque.

Au-dessous de $\theta = -10^{\circ}\text{C.}$, la lumière parasite est du même ordre d'intensité que la fluorescence dont l'enregistrement nécessite alors 10 à 24 heures de pose, et la mesure des degrés de polarisation devient très imprécise.

f) Précision de la photométrie photographique. — La graduation des marques d'intensité peut être rendue d'une précision très suffisante par rapport aux autres causes d'erreur.

Le phénomène lumineux à enregistrer étant très faible, des plaques de sensibilité maximum ont été employées et leur développement a été très poussé. Malgré cela, beaucoup de plages, celles de la raie $4\,046\text{ \AA}$ notamment, sont un peu sous-exposées et ne correspondent pas à la portion rectiligne de la caractéristique de noircissement. Ces conditions ne sont évidemment pas favorables, et l'effet du grain est assez marqué sur certaines plaques. En général, les poses de durée différente enregistrées sur une même plaque ont fourni des taux de polarisation qui se dispersent autour d'une valeur moyenne à moins de 5 o/o près.

L'écart pour des poses répétées sur des plaques différentes est du même ordre de grandeur.

Toutes les plaques ont été étudiées au microphotomètre enregistreur.

Les résultats ont été vérifiés sur quelques-unes d'entre elles avec un microphotomètre visuel, type Baillaud, appar-

tenant à l'Observatoire de Floirac, et l'accord a été trouvé satisfaisant.

La plupart des résultats indiqués représentent des moyennes d'une dizaine de mesures. La dispersion entre les mesures individuelles est indiquée. Quelques rares mesures divergentes ont été éliminées des moyennes.

CHAPITRE II

Résultat des mesures.

Les expériences ont porté sur les points suivants :

1^o Mesure des degrés de polarisation de la fluorescence de la vapeur Hg pure en lumière incidente naturelle. Etude de leur variation en fonction de la température de la goutte de mercure.

2^o Influence de l'azote sous faible pression.

3^o Influence des champs magnétiques. Etude de la dépolarisation magnétique par un champ H dirigé vers l'observateur.

4^o Observations en lumière incidente polarisée rectiligne et circulaire.

1^o Degrés de polarisation de la vapeur Hg pure en lumière incidente naturelle. — La partie illuminée du tube de fluorescence se trouvait à la température T de la pièce, voisine de 20^o C. La goutte de mercure était maintenue à une température θ , inférieure à T, qui déterminait la pression p de la vapeur de mercure⁽¹⁾. Un champ magnétique H d'une trentaine de gauss était appliqué au tube de fluorescence parallèlement à la direction ox du faisceau incident. Les résultats numériques sont résumés dans le *tableau I*.

θ est donné en degrés centigrades, p en millimètres de mercure, les degrés de polarisation P' en pour 100. Les résultats expérimentaux sont encadrés par les valeurs théoriques P'_0 et P'_1 .

(1) Les valeurs de $p = f(\theta)$ ont été calculées d'après les données de Knudsen, publiées dans Landolt-Börnstein, édition 1931.

P'_0 correspond aux polarisations théoriques en l'absence de toute perturbation par choc, P'_1 correspond à l'état 2^3P_1 devenu isotrope sous l'influence des chocs. Le tableau donne également les rapports P'/P'_0 . On voit qu'à basse température, les valeurs expérimentales tendent bien vers des valeurs très voisines de P'_0 , et que les valeurs mesurées vers 20^0 C. se rapprochent de P'_1 comme on pouvait le prévoir.

A titre de comparaison le tableau II reproduit les mesures de V. v. Keussler ⁽¹⁾ sur la raie de résonance (excitation π). Dans la figure 27 les résultats sont traduits par des courbes pour les raies $2\ 537$, $4\ 046$ et $4\ 358\ \text{\AA}$. Les courbes de dépolarisation de $2\ 537$ et $4\ 046\ \text{\AA}$ se recouvrent sensiblement jusqu'à 20^0 C., preuve que cette dépolarisation est bien due à la même cause : perturbation par choc de l'état 2^3P_1 .

TABLEAU I

*Degrés de polarisation. Vapeur Hg pure.
Lumière incidente naturelle.*

θ	p (mm Hg)	Raies					
		$4\ 046\ \text{\AA}$		$4\ 358\ \text{\AA}$		$5\ 461\ \text{\AA}$	
		P'	P'/P'_0	P'	P'/P'_0	P'	P'/P'_0
P'_0	(valeur théorique)	— 76,9 0/0		+ 62,5 0/0		— 10,0 0/0	
— 10^0	$7,4 \cdot 10^{-5}$	— 76 $\pm$ 5	0,99	+ 60 $\pm$ 5	0,96		
0°	20 "	— 64 $\pm$ 5	0,85	46 $\pm$ 5	0,73	— 10 $\pm$ 3	
10°	54 "	— 52 $\pm$ 5	0,68	27 $\pm$ 5	0,43	— 7 $\pm$ 2	
18°	103 "	— 40 $\pm$ 5	0,52	20 $\pm$ 5	0,32	— 3 $\pm$ 2	
24°	170 "	— 35 $\pm$ 5	0,45	17 $\pm$ 5	0,27		
P'_1	(valeur théorique)	— 26,9	0,35	+ 15,6	0,25		

(1) V. v. KEUSSLER, *Ann. der Physik.*, **82**, 1927, p. 793.

TABLEAU II

Dépolarisation de la raie de résonance 2 537 Å.

Mesures de V. v. KEUSSLER

(Excitation π).

θ	ρ (mm Hg)	P	P/P ₀
P	(valeur théorique)	84,7 0/0	
— 21°	2. 10 ⁻⁵	79,5	0,94
— 4°9	12 »	73,8	0,87
6°8	38 »	59,9	0,71
12°8	70 »	47,9	0,56
18°1	103 »	37,7	0,49

TABLEAU III

Degrés de polarisation mesurés en présence d'azote.(Excitation σ).

θ	P' (4 046 Å)	P' (4 358 Å)	P' (5 461 Å)
0°	79 $\pm$ 5	— 33 $\pm$ 5	5 $\pm$ 2
20°	76 $\pm$ 5	— 33 $\pm$ 5	3 $\pm$ 2

La dépolarisation de la raie 4 358 Å est plus rapide ; cette différence peut s'expliquer par le fait que l'émission des deux premières raies se fait surtout par des composantes Zeeman rectilignes π , l'émission de 4 358 Å par contre surtout par des composantes circulaires σ . Une vibration rectiligne est moins affectée par une désorientation de l'atome qu'une vibration circulaire.

Pour des températures supérieurs à 20° C. les courbes relatives à 4 046 et 4 358 Å devraient tendre vers des paliers ($\frac{P'_1}{P_0} = 0,35$ pour 4 046 Å et $\frac{P'_1}{P_0} = 0,25$ pour 4 358 Å) attes-

tant que la perturbation de l'état 2^3P_1 est complète. Si l'on continuait ensuite à élever la température, la dépolarisation devrait être très lente, traduisant la perturbation faible de l'état 2^3S_1 ⁽¹⁾. La courbe de $2\,537\text{ Å}$ doit au contraire descendre régulièrement vers l'abscisse.

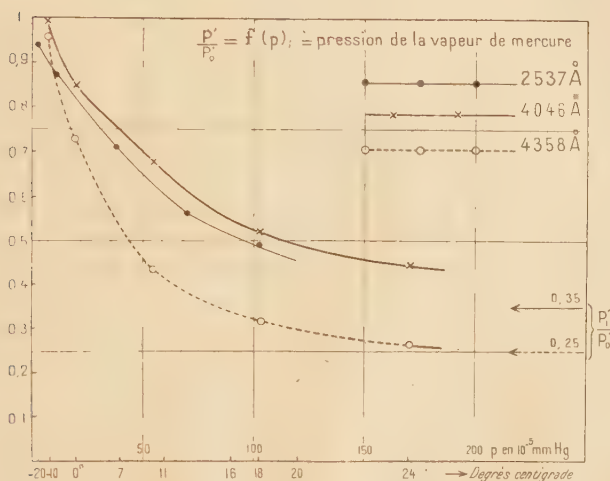


Fig. 27. — Dépolarisation de la lumière de fluorescence en fonction de la pression de vapeur du mercure.

La comparaison aux températures élevées serait donc intéressante ; elle n'est pas possible avec les données actuelles. Les mesures de V. v. Keussler s'arrêtent à 18°C ., et je n'ai pas pu pousser les miennes au-delà de 24°C ., à cause du ramollissement des joints en piscine.

Le tableau III donne quelques mesures que j'ai faites sur la polarisation en présence d'azote. Ces mesures confirment que l'état 2^3S_1 est peu perturbé par les chocs.

⁽¹⁾ Se rapporter à la partie théorique, p. 37.

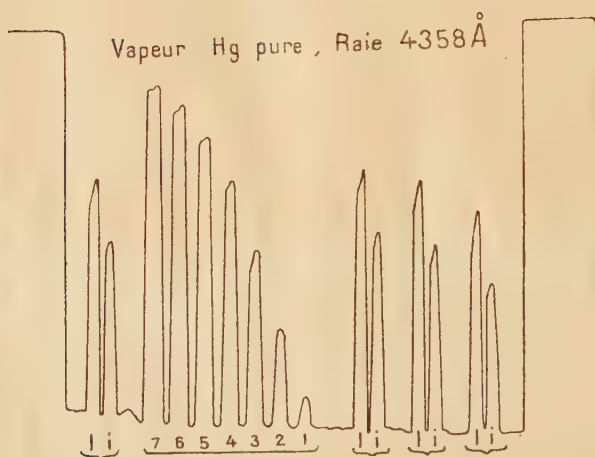
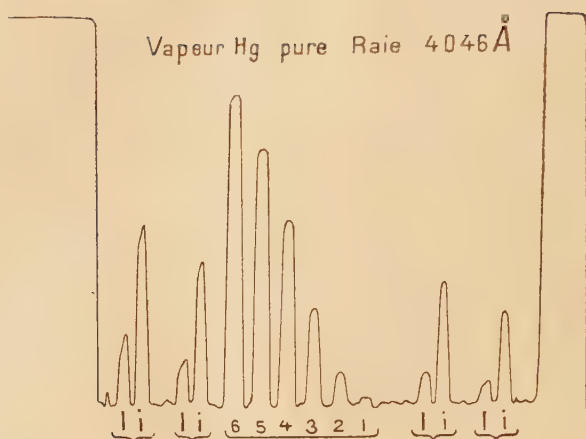


Fig. 28. — Polarisation de la lumière de fluorescence de la vapeur de mercure pure, éclairée en lumière naturelle.

Microphotogrammes des raies 4046 et $4358\text{\AA}$.

$I = I_z$, $i = I_x$, 1 à $6 =$ marques d'intensité.

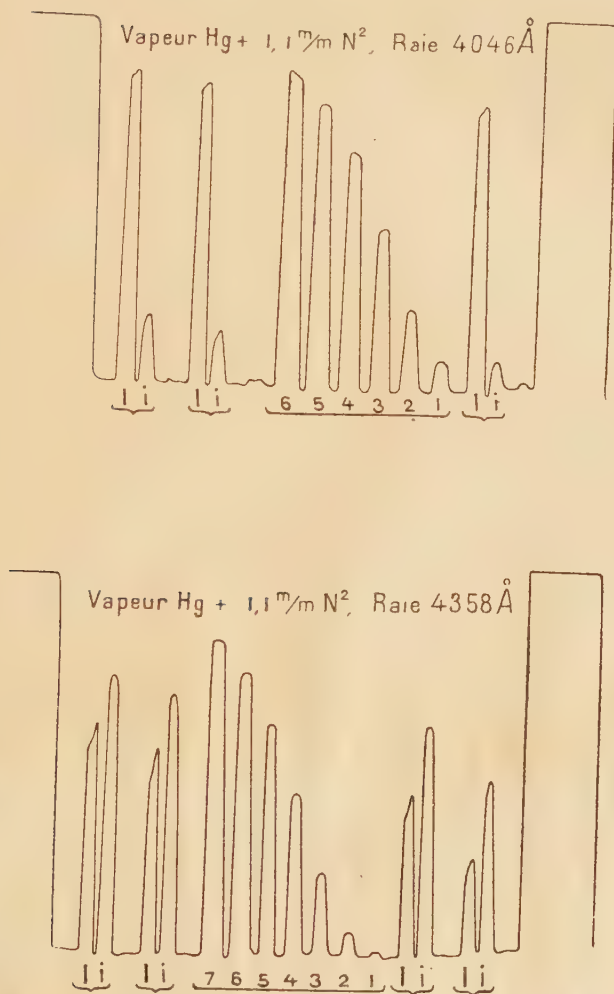


Fig. 29. — Polarisation de fluorescence de la vapeur de mercure, éclairée en lumière naturelle, en présence d'azote.

Microphotogrammes des raies 4046 et 4358 Å.

$I = I_z$. $i = I_x$. 1 à 6 = marques d'intensité.

2^o Influence de l'azote sous faible pression. — E. F. Richter ⁽¹⁾ a montré que les degrés de polarisation sont sensiblement constants et indépendants de la pression d'azote lorsque celle-ci est supérieure à 0,5 mm. de mercure. Comme les degrés de polarisation de la vapeur pure sont tout différents et de signe contraire, il m'a semblé intéressant d'étudier la transition entre les deux cas limites.

Le tableau IV donne les résultats de cette étude. L'azote a été préparé à partir de l'air ayant séjourné plusieurs heures sur du phosphore et de l'anhydride phosphorique. Sa pression a été mesurée à la jauge Dunoyer. Les mesures se rapportent à une température de la goutte de mercure voisine de $\theta = 15^{\circ}$ C. Le tableau donne les degrés de polarisation

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} \text{ pour les 2 raies de fluorescence } 4\,046 \text{ et } 4\,358 \text{ \AA}.$$

Les courbes de la figure 30 traduisent les résultats. L'inversion du signe des degrés de polarisation a lieu pour une pression d'azote comprise entre 3 et 4 centièmes de millimètre de mercure. L'intensité $I = I_z + I_x$ des raies de fluorescence a été évaluée en posant égale à 1 l'intensité dans le vide.

TABLEAU IV

p_{N^2}	4 046 Å					4 358 Å				
	I	P	A	B	$\frac{B}{p} \cdot 10^{-1}$	I	P	A	B	$\frac{B}{p} \cdot 10^{-1}$
Vide	1	-43	1	0	—	1	+28	1	0	—
$2 \cdot 10^{-3}$	1	-41	1	—	—	1	+26	1	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	1,07	-36	1	0,06	1,2	1,05	+23	1	0,09	1,8
$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,2	-23	1	0,20	1,3	1,25	+16	1	0,25	1,7
$2 \cdot 10^{-2}$	1,45	-21	1,2	0,25	1,3	1,5	+15	1,2	0,32	1,6
$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,8	-6	1,25	0,54	1,8	1,9	+6	1,2	0,70	2,3
$4,4 \cdot 10^{-2}$	2,1	+18	1,1	1,0	2,3	3,5	-8	1,4	2,1	4,8
$1,2 \cdot 10^{-1}$	3,4	+47	1	2,5	2,1	5,3	-20	1,1	4,2	3,5
$2 \cdot 10^{-1}$	8	+72	»	7,5	3,7	16	-29	1	15	7,5
$8 \cdot 10^{-1}$	32	+80	»	31	3,9	75	-32	»	74	9,2
3,3	42	+80	»	41	1,25	100	-32	»	99	3

(1) E. F. RICHTER, *Ann. der Physik*, 7, 1930, p. 293.

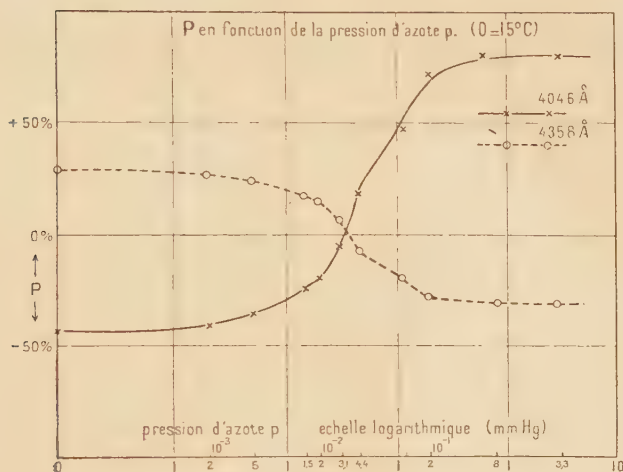
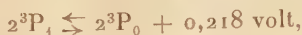


Fig. 30. — Degré de polarisation en fonction de la pression d'azote.

Ces données peuvent être utilisées pour l'étude de la réaction d'équilibre entre les atomes de mercure 2^3P_1 et 2^3P_0 :



réaction provoquée par les chocs des molécules d'azote.

Dans la vapeur pure, la fluorescence est due à l'excitation des atomes 2^3P_1 par la raie 4358 Å. Désignons par P_a le degré de polarisation correspondant. En présence de beaucoup d'azote la fluorescence intense est due pratiquement à l'excitation des atomes métastables 2^3P_0 par 4046 Å; soit P_b le degré de polarisation correspondant.

Pour une pression d'azote faible, une partie de l'intensité de fluorescence, désignée par A est due à l'excitation du premier genre (2^3P_1 absorbant 4358 Å $\rightarrow 2^3S_1$) et une autre partie B à l'excitation du deuxième genre (2^3P_0 absorbant 4046 Å $\rightarrow 2^3S_1$), et l'on mesure alors un degré de polarisation intermédiaire P fonction de la pression d'azote. Les

données I et P, jointes aux données aux limites P_a et P_b , permettent de calculer séparément les 2 parts de fluorescence A et B, grâce aux 2 équations ⁽¹⁾.

$$\begin{aligned} A + B &= I \quad (= I_x + I_x) \\ A.P_a + B.P_b &= I.P \quad (= I_x - I_x). \end{aligned}$$

Les valeurs de A et de B ont été calculées pour les deux raies de fluorescence 4 046 et 4 358 Å et sont données dans les colonnes du tableau IV. Ces valeurs sont proportionnelles respectivement à la concentration des atomes 2^3P_1 et 2^3P_0 . Une dernière colonne donne le quotient de B par la pression de l'azote. On voit que B et par suite la concentration en atomes métastables 2^3P_0 , semble augmenter d'abord proportionnellement à la pression p de l'azote, puis plus vite que celle-ci. R. W. Wood ⁽²⁾ a montré que l'intensité de fluorescence passe par un maximum vers $p_{N_2} = 2$ mm. de mercure, pour décroître ensuite lorsqu'on continue à ajouter de l'azote. Cette décroissance pour les fortes pressions est due probablement à une extinction par choc.

⁽¹⁾ Ce calcul ne constitue qu'une approximation assez grossière. Seuls les atomes 2^3P_1 n'ayant pas subi les chocs des molécules d'azote fournissent le degré de polarisation P_a . Mais il y a une proportion non négligeable d'atomes 2^3P_0 qui retournent à l'état 2^3P_1 par la réaction réversible et qui fournissent le degré de polarisation P_1 correspondant à l'état 2^3P_1 isotrope. La différence entre P_a et P_1 est cependant assez faible lorsque la température θ est suffisamment élevée. L'étude faite par V. v. Keussler de la dépolarisation de la lumière de résonance par addition d'azote, permet d'évaluer les proportions relatives d'atomes 2^3P_1 heurtés et non heurtés par les molécules d'azote. A la température $\theta = -21^\circ\text{C}$ (pression de vapeur de mercure égale à 2.10^{-5} mm.) le degré de polarisation de la raie de résonance est réduit à moitié par une addition d'azote de 0,5 mm. de mercure. Dans ces conditions on montre que la moitié du nombre total des atomes 2^3P_1 a été rendue isotrope par les chocs des molécules d'azote.

⁽²⁾ R. W. Wood, *Phys. Rev.*, 4, 1927, p. 485.

Le tableau IV montre que l'intensité de fluorescence augmente dans l'azote plus fortement pour la raie $4\,358\text{ \AA}$ que pour la raie $4\,046\text{ \AA}$. Ce fait est en accord avec les valeurs des intensités théoriques $I = I_r + I_x$ calculées par atome de mercure ⁽¹⁾ :

	Raie $4\,046\text{ \AA}$	Raie $4\,358\text{ \AA}$
I dans le vide (2^3P_1 non perturbé)	0,72013	0,44310
I dans le vide (2^3P_1 isotrope)	0,73228	0,63386
I dans l'azote	0,53544	0,73228

3^o Influence des champs magnétiques. — a) *Mesures dans un champ nul.* — Les mesures précédentes en lumière excitatrice *naturelle* ont été faites en présence d'un champ magnétique d'une trentaine de gauss dirigé suivant l'axe ox du faisceau incident.

Dans ces conditions les vecteurs électriques E des raies excitatrices sont perpendiculaires à H , et l'excitation est de type σ . Le champ $H = 30$ gauss est trop faible pour produire une décomposition Zeeman appréciable. Il n'intervient que comme champ directeur en quantifiant les atomes et en recatant l'action perturbatrice du champ terrestre.

D'après la règle de Heisenberg on doit mesurer les mêmes degrés de polarisation dans un champ nul. Il importait de vérifier cette règle pour l'excitation multiple.

Pour obtenir un champ nul, il est nécessaire de *compenser le champ terrestre*.

Cette compensation a été réalisée par une paire de bobines de Helmholtz convenablement inclinée.

La compensation a été contrôlée par une méthode d'induction : le courant induit dans une petite bobine tournant rapidement dans le champ a été redressé et envoyé dans un

⁽¹⁾ Ces valeurs sont déduites des données théoriques de la première partie du mémoire.

galvanomètre sensible. Le courant a été réglé dans les bobines de Helmholtz de façon à annuler la déviation du galvanomètre. Les fluctuations résiduelles du champ, dues surtout au passage des tramways, étaient de l'ordre de 0,02 gauss. Ces perturbations faibles ne pouvaient plus influencer la mesure.

Plusieurs mesures répétées faites à $\theta = 0^\circ \text{C.}$, en donnant alternativement au champ H les valeurs 0 gauss, 10 gauss et 30 gauss ont fourni des résultats identiques aux erreurs d'expériences près et qui se dispersaient autour des valeurs moyennes :

$$\begin{array}{cc} \frac{4046 \text{ \AA}}{-} & \frac{4358 \text{ \AA}}{-} \\ - 64 \pm 5 \text{ o/o} & + 46 \pm 5 \text{ o/o} \end{array}$$

La règle de Heisenberg se trouve donc vérifiée dans l'excitation multiple aux erreurs d'expérience près.

b) *Dépolarisation par un champ magnétique croissant dirigé vers l'observateur* : $H \parallel \text{oy.}$ — Nous avons vu, dans la première partie, qu'un champ dirigé vers l'observateur dépolarise la lumière de fluorescence due à une excitation simple suivant la loi :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + (2\sigma\tau)^2} \quad (1)$$

où τ est la durée de vie de l'état excité et

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{H}{c} \cdot g$$

la vitesse angulaire de la rotation de Larmor.

L'équation (1) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{H}{H_0} \right)^2} \quad (1') \quad (1)$$

(1) Les formules (1) et (1') sont valables pour les excitations π (lumière incidente polarisée) et σ (lumière incidente naturelle). Voir G. BREIT, *Rev. Modern Physics*, 5, 1933, p. 124.

où :

$$\frac{1}{H_0} = 1,8 \cdot 10^7 \tau \cdot g,$$

H_0 étant exprimé en gauss, τ en sec. et g étant le dénominateur de Landé.

Les études expérimentales de la dépolarisation magnétique de la raie de résonance du mercure et des raies de fluorescence en présence d'azote⁽¹⁾ ont permis de calculer les durées de vie des états 2^3P_1 et 2^3S_1 :

Raie	Etat excité	g	H_0	τ
2 537 Å	2^3P_1	3/2	0,35 gauss	$1,1 \cdot 10^{-7}$ sec.
4 046 } 4 358 } 5 461 }	avec azote 2^3S_1	2	3,5 gauss	$0,8 \cdot 10^{-8}$ sec.

Les courbes I et II de la figure 31 reproduisent les courbes de dépolarisation correspondantes.

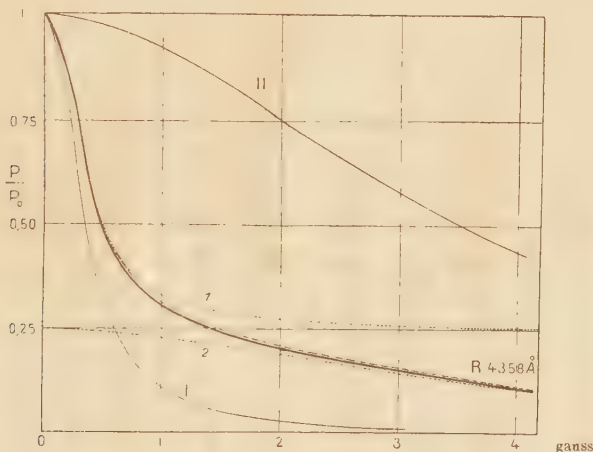


Fig. 31. — Courbe de dépolarisation magnétique.

- I : dépolarisation de la raie de résonance ;
 II : dépolarisation de la lumière de fluorescence en présence d'azote ;
 R : courbe prévue pour la dépolarisation de la lumière de fluorescence de la vapeur de mercure pure (4 358 Å).

(¹) Voir p. 13.

Connaissant ces courbes, on peut se demander s'il est possible de trouver *à priori* la loi de dépolarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure lorsque celle-ci est pure. Les 2 états 2^3P_1 et 2^3S_1 interviennent alors à la fois et sont perturbés tous les deux par le champ, mais à des degrés différents, comme dans la dépolarisation par les chocs. L'état 2^3P_1 sera perturbé rapidement et l'état 2^3S_1 dix fois plus lentement. La dépolarisation se fera donc en 2 étapes qui ne seront d'ailleurs pas nettement séparées et qui résultent de la superposition des 2 effets que nous allons analyser :

1° *Perturbation de l'état 2^3P_1* : limitons-nous à l'excitation en lumière naturelle. Dans un champ nul, nous avons vu que le résultat est conforme à une quantification suivant ox . On mesure P_0 . Lorsqu'on crée un champ faible suivant oy , la rotation de Larmor des atomes autour de oy détruit la quantification suivant ox . Les sous-niveaux magnétiques de l'état 2^3P_1 tendront à se répartir uniformément par rapport à ox , et cet état finira par devenir isotrope ⁽¹⁾. En négligeant la perturbation de 2^3S_1 , les polarisations devraient donc tendre vers les valeurs théoriques P'_1 correspondant à l'état 2^3P_1 isotrope. Autrement dit, la perturbation de l'état 2^3P_1 par le champ n'affecte que la fraction $\frac{P'_0 - P'_1}{P'_0} = 1 - \frac{1}{n}$. Le tableau suivant donne les valeurs de $\frac{1}{n}$.

	P'_1	P'_0	$\frac{P'_1}{P'_0} = \frac{1}{n}$	$1 - \frac{1}{n}$
4 046 Å	— 26,9	— 76,9	0,35	0,65
4 358 Å	+ 15,6	+ 62,5	0,25	0,75

(1) L'effet du champ n'est pas identique à celui des chocs. Les chocs créent une isotropie complète dans l'espace, le champ crée une orientation uniforme des atomes limitée au plan normal au champ. Dans ce cas la population n'est pas la même pour les divers niveaux magnétiques, mais elle croît en fonction de m . Nous admettrons cependant, comme première approximation que le champ rend la répartition isotrope.

En posant $\frac{P'}{P'_0} = y$ et $\frac{H}{H_0} = \frac{H}{0,35 \text{ gauss}} = x$ nous sommes ainsi conduit à la formule :

$$y_1 = \frac{1}{n} + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \frac{1}{1 + x^2},$$

représentée par la courbe 1 de la figure 31.

2° *Perturbation de 2^3S_1* : A cet effet s'ajoute la perturbation de l'état 2^3S_1 qui ne devient sensible que pour des champs plus forts.

$$H_0 = 3,5 \text{ gauss}; \quad \frac{H}{3,5 \text{ gauss}} = \frac{x}{10}.$$

Les degrés de polarisation P'_1 vont donc subir à leur tour la dépolarisation suivant la formule :

$$y_2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{x}{10}\right)^2}$$

représentée par la courbe 2 de la figure 31.

Effet résultant. — Les deux perturbations simultanées combinent leurs effets suivant une loi que seul un calcul complexe pourrait indiquer. Mais on peut montrer que la manière dont on associe les deux formules change peu l'allure de la courbe résultante. Celle-ci doit se confondre dans les champs faibles avec y_1 et dans les champs forts avec y_2 .

Les 2 expressions simples :

$$Y_1 = n \cdot y_1 \cdot y_2,$$

et :

$$Y_2 = y_1 + y_2 - \frac{1}{n},$$

satisfont toutes les deux aux conditions aux limites. Les 2 courbes qui les représentent sont pratiquement confondues. La courbe résultante R qu'elles fournissent se confond avec la courbe 1 au-dessous de $H = 1$ gauss et avec la courbe 2 au-dessus de $H = 2,5$ gauss. Dans la région de transition

vers 1,4 gauss elle présente un minimum de pente dont l'ordonnée correspond à peu près à P'_1 , mais ce « palier » est peu accusé.

Le tableau V résume les mesures expérimentales. Le champ terrestre étant compensé, le champ magnétique H parallèle à oy a été créé par une deuxième paire de bobines de Helmholtz alimentées par une batterie d'accumulateurs. L'intensité du courant a été mesuré avec un ampèremètre de précision, et le champ H a été calculé à l'aide des données géométriques des bobines.

Les rapports $\frac{P'}{P}$ ont été calculés avec les valeurs théoriques :

$$P'_0 = -76,9 \text{ o/o pour } 4\,046 \text{ \AA} \\ 62,5 \text{ o/o pour } 4\,358 \text{ \AA}.$$

Dans la figure 32 les points expérimentaux sont confrontés avec les courbes théoriques. Les mesures montrent bien que la dépolarisation a lieu en 2 étapes correspondant aux perturbations de 2^3P_1 et de 2^3S_1 . La décroissance est très rapide entre 0 et 1 gauss, puis elle devient lente et les points expérimentaux indiquent l'existence d'un palier au voisinage de $H = 2$ gauss, palier dont l'ordonnée est voisine de $\frac{1}{n}$. Mais les points expérimentaux s'écartent des courbes théoriques : Au début, les points expérimentaux sont au-dessous de la courbe théorique : ceci n'est pas surprenant, car les mesures ayant été faites à $\theta = 0^\circ$ C. la dépolarisation par choc n'est pas négligeable et se superpose à la dépolarisation magnétique. Il en résulte une dépression des points expérimentaux dont l'importance doit diminuer dans les champs plus intenses.

Au-dessus de $H = 1$ gauss les points expérimentaux semblent se répartir au contraire un peu au-dessus des courbes

TABLEAU V

H	4 046 Å		4 358 Å		Nombre de mesures
	P'	P'/P ₀	P'	P'/P ₀	
0 gauss	— 64 ± 5	0,83	46 ± 5	0,74	
0,25	— 47 ± 1	0,61	35 ± 1	0,56	3
0,5	— 40,5 ± 2	0,53	28 ± 3	0,45	3
"	— 43 ± 3	0,56	29 ± 2	0,465	3
1	— 34 ± 2	0,44	22,5 ± 2	0,37	4
"	— 35 ± 3	0,45	26 ± 3	0,42	3
1,5	— 32 ± 3	0,42	22 ± 2	0,36	4
2	— 31 ± 2	0,40	19,5 ± 3	0,31	3
"	— 27 ± 1	0,35	19 ± 2	0,30	3
2,5	— 25 ± 3	0,32	18 ± 2	0,29	3
3	— 21,5 ± 3	0,28	13,5 ± 2	0,22	5
"	— 19,5 ± 1,5	0,25	16 ± 2	0,25	3
4	— 14 ± 1,5	0,185	11 ± 1,5	0,175	3
5	— 14 ± 1,5	0,185	8 ± 1	0,13	3
6	— 9 ± 1	0,12	4 ± 1	0,07	4

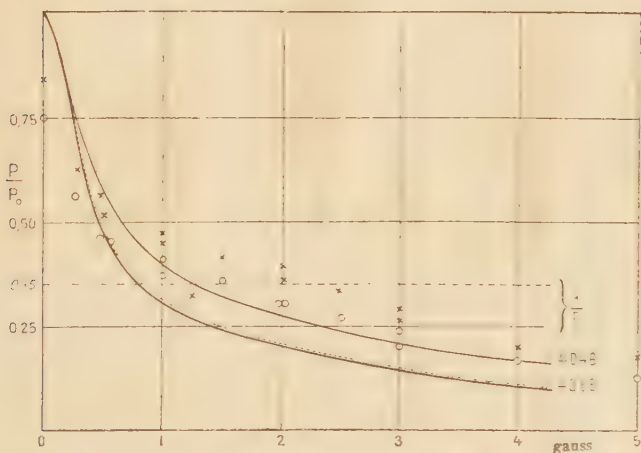


Fig. 32. — Dépolarisation magnétique. Confrontation des points expérimentaux avec les courbes théoriques.

x : points expérimentaux 4 046 Å.

o : points expérimentaux 4 358 Å.

théoriques correspondantes. Cet écart peut s'expliquer en admettant que les dénominateurs P'_0 qui correspondent à *broad line excitation* sont trop petits. Nous avons déjà vu en effet que les caractéristiques de la source semblent correspondre à un état voisin de *narrow line excitation*, ce qui justifierait l'emploi de dénominateurs P'_0 plus élevés. D'autre part, nous avons vu que les courbes théoriques ne représentent le phénomène qu'en première approximation (renvoi au bas de la page 76). On peut montrer qu'il faut apporter à ces courbes une correction qui haussera le niveau $\frac{1}{n}$ de leur palier. En faisant cette correction, difficile à évaluer, l'accord entre les courbes et les points expérimentaux correspondants deviendrait donc meilleur.

4° Observations en lumière incidente polarisée. — a) *Degré de polarisation dans l'excitation rectiligne $\pi\pi$* . — Nous avons calculé dans la première partie, les degrés de polarisation théorique pour « *broad line excitation* » pour les deux cas correspondant l'un à l'état 2^3P_1 non perturbé et l'autre à l'état 2^3P_1 isotrope.

Excitation $\pi\pi$	4 046 $\text{\AA}$	4 358 $\text{\AA}$
Etat 2^3P_1 non perturbé.	+ 9,9 0/0	— 5,2 0/0
Etat 2^3P_1 isotrope . .	— 73,5 0/0	+ 26,9 0/0

Lorsque la pression de vapeur est faible, l'état 2^3P_1 est peu perturbé; les chocs le rendent isotrope lorsqu'on élève la pression de vapeur.

En abaissant la température θ de la goutte de mercure on doit donc réaliser la transition entre les 2 cas limites.

Comme le montre le tableau les degrés de polarisation doivent *décroître* et *s'inverser* à une température suffisamment basse.

Voici les résultats expérimentaux obtenus :

	4 046 Å	4 358 Å
$\theta = + 18^\circ \text{C}$	$- 60 \pm 5 \text{ o/o}$	$+ 26 \pm 5 \text{ o/o}$
$\theta = 0^\circ \text{C}$	?	$+ 20 \pm 8 \text{ o/o}$

Le faisceau excitateur a été polarisé par un nicol de section principale parallèle à oz . Les deux parties du nicol étaient collées au glucose-cristal transparent à l'ultra-violet. Les deux radiations excitatrices 2 537 et 4 358 Å ont ainsi leurs vibrations rectilignes parallèles à oz . Un champ H d'une trentaine de gauss a été appliqué parallèlement à oz .

Les valeurs mesurées à 18°C . sont voisines des valeurs théoriques correspondant à l'état 2^3P_1 isotrope.

En abaissant la température θ à 0°C ., on voit que le degré de polarisation de la raie 4 358 diminue effectivement. Mais l'intensité de fluorescence devient très faible (à cause à la fois de la diminution de la pression de vapeur et de la limitation de l'excitation aux isotopes impairs) et la mesure devient difficile et imprécise. Elle n'a pas pu être faite pour la raie 4 046 Å. A une pression de vapeur plus faible encore, le signe des polarisations devrait s'inverser. Mais en raison du manque d'intensité cette inversion n'a pas pu être mise en évidence.

En général les chocs produisent une dépolarisation de la lumière de fluorescence. Le cas présent, où l'accroissement de la pression de vapeur *augmente* le degré de polarisation constitue donc une exception intéressante qui s'explique bien par les particularités de l'excitation multiple.

b) *Comparaison des intensités de fluorescence entre les excitations $\pi\pi$ et $\sigma\sigma$.* — Nous avons vu que dans le cas d'excitation par vibrations rectilignes seuls les isotopes impairs (30 o/o du nombre total d'atomes) peuvent participer à l'excitation lorsque la perturbation de l'état 2^3P_1 par les chocs est négligeable.

A égalité d'intensité lumineuse excitatrice, l'intensité de fluorescence doit donc être beaucoup plus faible dans l'excitation $\pi\pi$ que dans l'excitation $\sigma\sigma$ lorsque la pression de vapeur est faible.

La vérification expérimentale a été réalisée de la manière suivante :

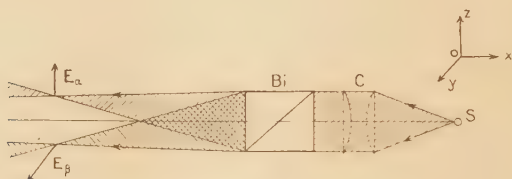


Figure 33.

Le faisceau incident, issu de la source S est dédoublé par un biréfringent fournissant deux images juxtaposées de la source E_α et E_β .

Dans le faisceau supérieur les vecteurs électriques E_α des 2 radiations excitatrices sont parallèles à oz .

Dans le faisceau inférieur, les 2 vecteurs E_β sont parallèles à oy .

On photographie simultanément les 2 faisceaux fluorescents en créant un champ magnétique parallèle, successivement, à chacun des 3 axes de coordonnées ox , oy et oz .

On réalise ainsi, groupées 2 à 2, les 6 combinaisons suivantes :

$\underline{H}$	$\underline{E}$	Type d'excitation	Obser- vation	Intensité
1° $H \parallel ox$	$\left\{ \begin{array}{l} E \parallel oz \\ E \parallel oy \end{array} \right.$	$\sigma\sigma$	$\perp H$	forte
		$\sigma\sigma$	$\perp H$	forte
2° $H \parallel oz$	$\left\{ \begin{array}{l} E \parallel oz \\ E \parallel oy \end{array} \right.$	$\pi\pi$	$\perp H$	faible
		$\sigma\sigma$	$\perp H$	forte
3° $H \parallel oy$	$\left\{ \begin{array}{l} E \parallel oz \\ E \parallel oy \end{array} \right.$	$\sigma\sigma$	$\parallel H$	forte
		$\pi\pi$	$\parallel H$	faible

Dans le premier cas ($H||ox$) la fluorescence doit être également intense dans les 2 faisceaux. En fait, le système optique n'a pas exactement la même focale pour les 2 faisceaux incidents et les 2 images E_x et E_z ne se forment pas exactement dans le même plan de front. Comme l'intensité de fluorescence varie le long de chaque faisceau, j'ai utilisé le cas $H||ox$ pour réaliser par tâtonnement la mise au point sur le plan moyen d'égale intensité dans les deux faisceaux. Ce réglage réalisé, j'ai pu vérifier la dissymétrie d'intensité prévue pour les cas $H||oz$ et $H||oy$.

La planche II A montre les photographies des faisceaux fluorescents. La dissymétrie d'intensité, très nette à la température $\theta = 0^\circ \text{C}$, s'atténue lorsqu'on élève la température de la goutte de mercure ($\theta = 20^\circ$), les chocs rendant l'état 2^3P_1 isotrope.

Décomposition spectrale. Etude quantitative. — Une étude quantitative du rapport des intensités de fluorescence entre les deux faisceaux $\frac{I_x}{I_\beta}$ a été faite au spectrographe sur les 2 raies 4 046 et 4 358 Å, aux températures $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 20^\circ \text{C}$. Les intensités I_x et I_β étaient enregistrées simultanément sur la plaque photographique et le montage était réglé de façon à obtenir des plages d'égal noircissement pour $H||ox$. Planche III.

Le tableau VI et les courbes de la figure 34 permettent de confronter les rapports calculés et mesurés.

* La première colonne contient les rapports $\frac{I_x}{I_\beta}$ calculés à l'aide des données théoriques pour le cas où l'état 2^3P_1 n'est pas perturbé par les chocs (température θ du zéro absolu).

La dernière colonne contient ces mêmes rapports pour le cas où l'état 2^3P_1 a été rendu isotrope. Les rapports expérimentaux pour 0° et 20°C . s'intercalent bien entre ces deux valeurs théoriques limites.

TABLEAU VI

$$\frac{I_x}{I_y}$$

	Théorie 2^3P_1 non perturbé	Mesures expérimentales		Théorie 2^3P_1 isotrope
		$\theta = 0^\circ\text{C}$	$\theta = 20^\circ\text{C}$	
$4046 \text{ \AA}$ $\left\{ \begin{array}{l} H \parallel oz \\ H \parallel oy \end{array} \right.$	$\frac{0,20}{1}$	$\frac{0,32}{1}$	$\frac{0,65}{1}$	$\frac{0,73}{1}$
	$\frac{1}{0,80}$	$\frac{0,74}{1}$	$\frac{0,62}{1}$	$\frac{0,58}{1}$
$4358 \text{ \AA}$ $\left\{ \begin{array}{l} H \parallel oz \\ H \parallel oy \end{array} \right.$	$\frac{0,31}{1}$	$\frac{0,61}{1}$	$\frac{1}{0,50}$	$\frac{1}{0,87}$
	$\frac{1}{0,20}$	$\frac{1}{0,29}$	$\frac{1}{0,58}$	$\frac{1}{0,74}$

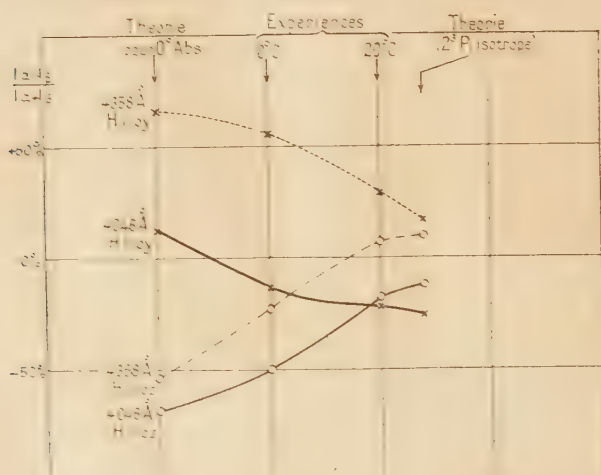


Fig. 34. — La grandeur $\frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}$ est portée en ordonnée.

Le tableau montre que deux des quatre rapports $\frac{I_x}{I_y}$ doivent s'inverser entre les 2 cas limites (c'est le cas de $4046 \text{ \AA}$, $H \parallel oy$

et $4358 \text{ \AA}$, $H\|oz$). Cette inversion apparaît bien sur les microphotogrammes de la raie $4358 \text{ \AA}$ que nous reproduisons (fig. 35).

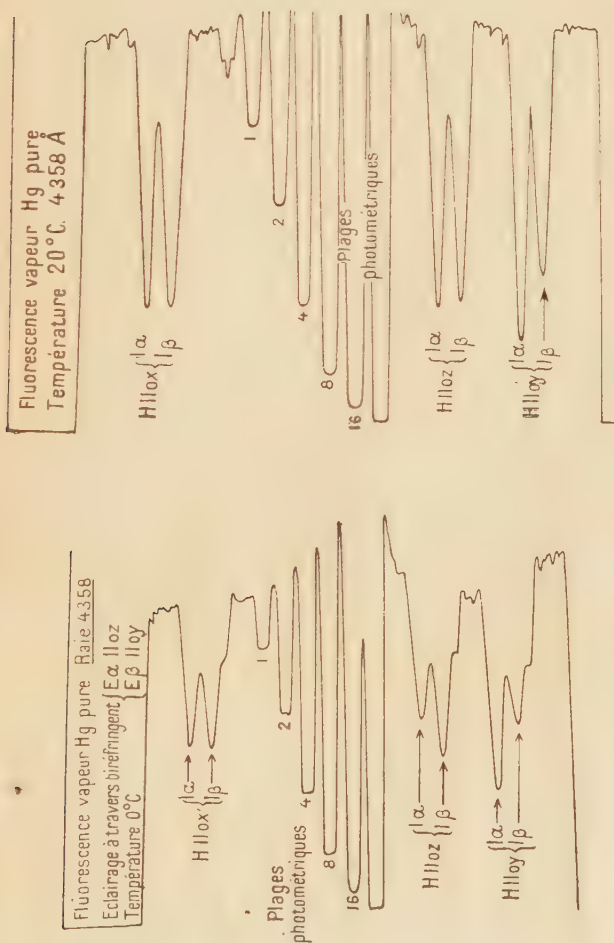


Fig. 35. — Lumière incidente polarisée. Comparaison des intensités des 2 faisceaux I_α et I_β . Microphotogrammes de la raie $4358 \text{ \AA}$.

c) *Observations en lumière incidente circulaire.* — L'excitation multiple de la vapeur de mercure pure offre un inté-

rêt particulier lorsque les radiations incidentes $2\,537$ et $4\,358 \text{ \AA}$ sont polarisées circulairement.

Nous avons vu en effet, qu' lorsque la pression de vapeur est faible, l'état 2^3S_1 ne peut pas être atteint chez les isotopes pairs dans le cas où les vibrations circulaires des 2 radiations ont même sens de rotation dans l'espace ; alors que l'excitation est possible lorsque les deux vibrations tournent en sens contraire. Le calcul effectué montre que l'intensité de fluorescence doit être beaucoup plus forte pour l'excitation $\sigma^+\sigma^-$ que pour l'excitation $\sigma^+\sigma^+$.

Voici les valeurs théoriques du rapport d'intensité $\frac{I_{\sigma^+\sigma^+}}{I_{\sigma^+\sigma^-}}$ pour les 3 raies de fluorescence :

	$4\,046 \text{ \AA}$	$4\,358 \text{ \AA}$	$5\,461 \text{ \AA}$
$\frac{I_{\sigma^+\sigma^+}}{I_{\sigma^+\sigma^-}}$	$\frac{1}{16,7}$	$\frac{1}{7,94}$	$\frac{1}{11,1}$

A mesure que la pression de vapeur s'élève et que les chocs rendent l'état 2^3P_1 isotrope, la différence doit s'atténuer et les intensités doivent s'égaliser.

Cette prévision a été vérifiée qualitativement.

L'expérience a été réalisée de la manière suivante :

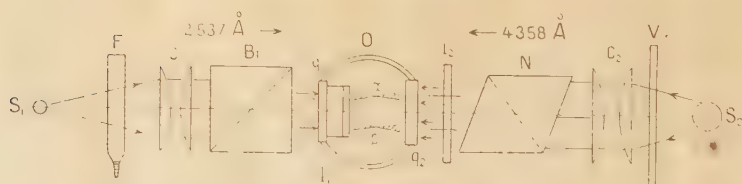
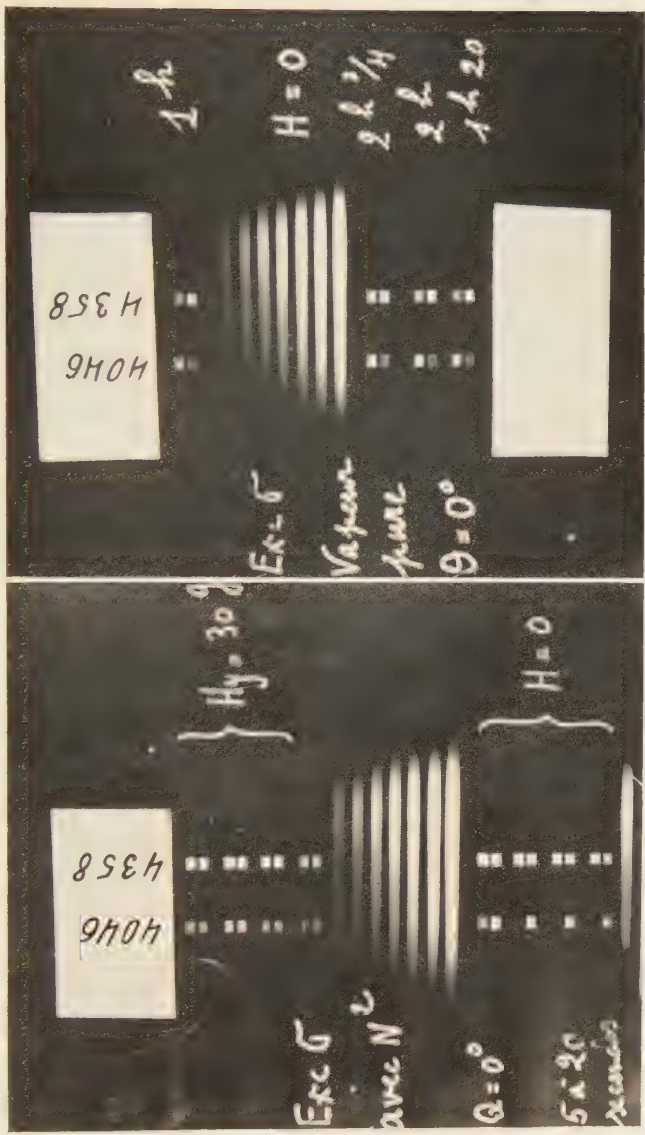


Fig. 36.

Les 2 radiations excitatrices $2\,537$ et $4\,358 \text{ \AA}$ sont fournies par 2 sources indépendantes S_1 et S_2 , disposées sur l'axe ox de part et d'autre du tube de fluorescence o . Les 2 faisceaux excitateurs se propagent donc suivant ox en sens inverses,

Avec azote.

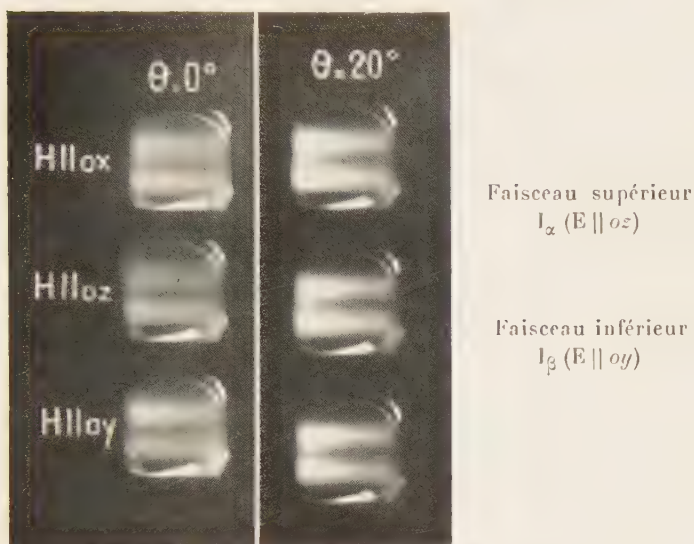
Vapeur Hg pure.



■ I_∞
■ I_z

■ I_x
■ I_y

A. Intensité de la fluorescence de la vapeur de mercure pure excitée en lumières polarisées rectilignement.



B. Excitation en lumières polarisées circulairement.



a) avec azote (intensités égales des deux faisceaux).

b) $\sigma + \sigma +$
 $\sigma + \sigma -$

c) $\sigma + \sigma -$
 $\sigma + \sigma +$

ils pénètrent dans le tube de fluorescence par 2 fenêtres opposées planes en quartz q_1 et q_2 et s'y rencontrent. La fluorescence se produit dans la région commune balayée par les deux radiations incidentes. La source S_1 fournissant la raie de résonance est un tube capillaire rectiligne en quartz fonctionnant sous basse pression et haute tension. Ce tube fournit une raie de résonance intense et non renversée ⁽¹⁾. Le faisceau qu'il émet traverse un condenseur en quartz C_1 et un biréfringent transparent pour l'ultra-violet qui fournit 2 faisceaux fins α et β à vibrations rectilignes orthogonales qui pénètrent à l'intérieur du tube o .

Ces vibrations sont rendues circulaires inverses par une lame mince l_1 de quartz fixée sur la face interne de la fenêtre d'entrée et quart d'onde pour $2\,537\,\text{\AA}$.



Fig. 37.

Cette lame de dimensions 2 cm., 1 cm. a été fabriquée par Jobin et Yvon. Elle a une épaisseur de $63\,\mu$ et est $\frac{11}{4}$ onde pour $2\,537\,\text{\AA}$. Ses axes sont à 45° des arêtes du rectangle.

Un filtre F de vapeur de brome de 15 mm. d'épaisseur enfermé dans un tube scellé de quartz fondu à faces parallèles supprime les radiations bleues et violettes. La source S_1 peut donc produire la résonance, mais elle ne produit pas de fluorescence visible de la vapeur de mercure.

La source S_2 placée de l'autre côté du tube de fluorescence et fournissant la radiation $4\,358\,\text{\AA}$ est un arc Gallois basse

(1) Tube de décharge construit par Gallois et étudié par G. Déjardin et R. Schweigler, *Revue d'Optique*, 43, 1934, p. 251.

tension qui est refroidi par ventilation et circulation d'eau. La lumière traverse un condenseur C_2 , un nicol N et une lame de quartz l_2 quart d'onde ($\frac{9}{4}$ onde pour $4\,358\text{ \AA}$). Un verre bleu Schott V ne laisse passer que la raie bleue utile. Le faisceau bleu est très large et d'intensité aussi uniforme que possible, de sorte qu'il couvre les 2 faisceaux étroits α et β cheminant en sens inverse.

Les axes correspondants des 2 lames quart d'onde ont été déterminés et repérés avant l'expérience (fig. 38).

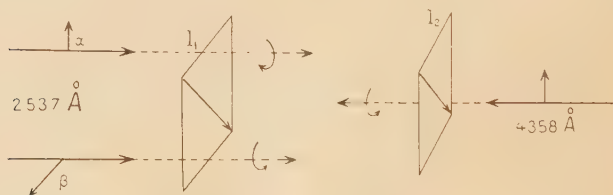


Fig. 38.

Lorsque les axes lents des 2 lames sont parallèles, les vibrations qui se rencontrent sont circulaires inverses dans le faisceau du haut α et circulaires de même sens dans le faisceau du bas β . La fluorescence doit donc être plus intense dans le faisceau supérieur α .

Il suffit de tourner la lame l_2 de 90° autour de ox pour que les axes lents des 2 lames soient croisés et pour inverser le sens de circulation de $4\,358\text{ \AA}$. Le rapport d'intensité des deux faisceaux doit alors s'inverser également.

Le montage a été réglé de façon que les 2 faisceaux fluorescents aient à peu près même intensité en présence d'azote. Puis l'azote a été évacué et les faisceaux ont été photographiés. Deux poses successives de même durée (10 heures) ont été prises sur la même plaque Superfulgur, la lame l_2 ayant été tournée de 90° entre les deux. La dissymétrie apparaît nettement dans le sens prévu sur les 2 photographies (Planche II B).

Température $\theta = 0^\circ\text{C}$.

$H||ox = 10\text{ gauss}$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

J'ai analysé théoriquement le mécanisme d'excitation double de l'atome de mercure par les raies $2\,537$ et $4\,358\text{ \AA}$ qui conduit à l'émission du triplet $4\,046$, $4\,358$ et $5\,461\text{ \AA}$.

Lorsque la pression de vapeur est forte, les chocs perturbent l'état 2^3P_1 et les 2 étapes d'excitation sont incohérentes.

Lorsque la pression de vapeur est faible, l'atome de mercure conserve au contraire son orientation invariable dans l'espace et les 2 étapes d'excitation sont cohérentes.

Les degrés de polarisation des raies de fluorescence ont été calculés pour les deux cas et comparés aux valeurs obtenues en présence d'azote. Les degrés de polarisation de la vapeur de mercure en absence d'azote sont de signe contraire de ceux en présence d'azote.

La cohérence entre les deux étapes d'excitation permet de réaliser une sélection optique des isotopes pairs et impairs du mercure par excitation multiple.

J'ai vérifié expérimentalement les conclusions théoriques les plus intéressantes en employant les radiations excitatrices sous forme de vibrations naturelles, rectilignes et circulaires, et j'ai mesuré les degrés de polarisation des raies de fluorescence de la vapeur de mercure pure en fonction de la pression de vapeur. J'ai également étudié l'influence des champs magnétiques. L'accord entre le calcul et les mesures est satisfaisant.

Ces investigations constituent une vérification des propriétés directives de l'atome et de la validité du modèle vectoriel que la théorie des quanta lui attribue.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

**L'effet Raman des composés
de la Chimie Minérale.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 novembre 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

